

**Untersuchungen zur Festkörperreaktion
zwischen II-VI- und IV-VI-Verbindungen**

Rainer Hornischer

1973

Untersuchungen zur Festkörperreaktion
zwischen II-VI- und IV-VI-Verbindungen

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von Rainer Hornischer

1973



Erster Berichterstatter: Prof. Dr. V. Leute
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab
Tag der mündlichen Prüfung: 24.7.73

Meinen Eltern



Herrn Prof. Dr. V. Leute

Universität Münster, danke ich sehr herzlich
für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine
stets bereitwillige Hilfe und für wertvolle
Hinweise und Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für
die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit
gedankt.

Dem Leibniz-Rechenzentrum danke ich für die
Überlassung von Rechenzeit.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I.	Einführung	1
II.	Theoretische Grundlagen	2
A.	Phänomenologisches zur Diffusion im quasibinären und quasiternären System	2
B.	Reaktionsmechanismen bei der doppelten Umsetzung	5
	1. Erwartete Reaktionsprodukte	5
	2. Standardaffinität der Reaktion	7
	3. Kinetik bei der Anionendiffusion	9
C.	Atomistische Betrachtung der Diffusion	10
	1. Defektstruktur	10
	2. Zur Theorie des Diffusionskoeffizienten	13
	3. Einfluß der Dotierung auf die Diffusion	16
III.	Präparative Arbeiten	18
A.	Darstellung und Reinigung der verwendeten Substanzen	18
B.	Züchtung von Einkristallen	19
C.	Eigendotierung	21
	1. Thermodynamik der Einstellung der Unstöchiometrie	21
	2. Kinetik und Durchführung der Dotierung	23
	3. Einfrieren von Defekten	24
	4. Gleichgewicht zwischen Matrix und Gasphase	25
D.	Fremddotierung	26
E.	Präparation der Proben	29
	1. Polykristalline Proben	29
	2. Kontaktierung von Einkristallen	29
	3. Reaktionsdurchführung	30

IV.	Messungen mit der Mikrosonde	31
A.	Allgemeines und Meßdaten	31
B.	Quantitative Messung	32
	1. Korrektur und Eichung	32
	a) Quasibinäres System	32
	b) Vierkomponentiges System	33
	2. Bestimmung der konzentrationsabhän- gigen Interdiffusionskoeffizienten aus den gemessenen Konzentrations- profilen im quasibinären System	38
	3. Berechnung der Molenbrüche aus den gemessenen Massenkonzentrationen im quasiternären System	39
C.	Diskussion des Auflösungsvermögens der Sonde	40
V.	Bestimmung des Ladungsträgervorzeichens	45
VI.	Interdiffusion am System PbSe/PbTe	46
A.	System PbSe/PbTe der quasistöchiometri- schen Zusammensetzung	46
	1. Ergebnisse bei Einkristallen	46
	2. Fehlerbetrachtung	50
B.	Reaktion an polykristallinen Preßlingen	52
	1. Ergebnisse	52
	2. Diskussion zur Korngrenzendiffusion	56
C.	Einfluß der Eigendotierung auf die Diffu- sion im einkristallinen System	59
D.	Diskussion der Meßergebnisse	65
	1. Konzentrationsabhängigkeit des Diffu- sionskoeffizienten	65
	a) Vergleich mit der Theorie im quasistöchiometrischen Fall	65
	b) Anomales Verhalten bei Chalkogendotierung	67
	2. Diffusionsmechanismus	68

E.	Einfluß der Fremddotierung auf die Diffusion im System PbSe/PbTe	70
	1. Ergebnisse	70
	2. Diskussion	74
VII.	Einfluß von Fremddotierung auf die Interdiffusion in den Systemen Zn(Se,Te), Cd(Se,Te), (Zn,Cd)Te	76
A.	System Zn(Se,Te), (Anionen-Interdiffusion)	77
B.	System Cd(Se,Te), (Anionen-Interdiffusion)	78
C.	System (Zn,Cd)Te, (Kationen-Interdiffusion)	79
VIII.	Doppelte Umsetzung in den Systemen PbSe/ZnTe, PbSe/CdTe und PbTe/HgSe	81
A.	Erwartete Reaktionsprodukte	81
B.	Reaktionen zwischen den polykristallinen Mischsystemen $(\text{Pb}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}))$ und $\text{K}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$	82
C.	System PbSe/ZnTe	89
	1. Reaktion zwischen Kristallen der Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks	89
	2. Einfluß der Eigendotierung auf die Reaktion zwischen PbSe und ZnTe	94
	a) Reaktionen mit eigendotiertem ZnTe	94
	b) Reaktionen mit eigendotiertem PbSe	102
	3. Diskussion	106
	a) Morphologie der Produktphasen	106
	b) Diffusionsmechanismus und Defektstruktur in ZnTe	111
	c) Diffusion in PbSe	114
	4. Einfluß von Fremddotierung auf die Diffusion im System PbSe/ZnTe	114
	a) Reaktionen mit fremddotiertem ZnTe	114
	b) Reaktionen mit fremddotiertem PbSe	116
	c) Diskussion	119
	5. Freie Reaktionsenthalpie und Diffusionsmechanismus	120
	6. Reaktion in Richtung positiver freier Enthalpie im System PbTe/ZnSe	123

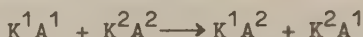
I. Einführung

Die Reaktionen im festen Zustand sind im wesentlichen durch zwei verschiedenartige Parameter bestimmt. Hier sind zunächst wie bei allen chemischen Reaktionen die treibenden Kräfte $X_i = - \text{grad } \mu_i$ zu nennen, die sich aus den chemischen Potentialen μ_i , d.h. den thermodynamischen Eigenschaften der reagierenden Systeme ergeben. Zu diesen gleichgewichtsbestimmenden Größen treten die für den kinetischen Ablauf der Reaktion entscheidenden Parameter hinzu, die durch die Beweglichkeiten der einzelnen an der Reaktion beteiligten Gitterbausteine gegeben sind. Um über das Zusammenspiel dieser Größen Aussagen machen zu können und die analytischen Methoden der Mikrochemie (z.B. Mikrosonde) sinnvoll anwenden zu können, ist es nötig, das Konzept der möglichst homogenen Raumverteilung der Reaktionspartner bei Pulverreaktionen zu verlassen und das Problem auf eine eindimensionale Geometrie zu übertragen /1/. Dazu werden die als getrennte Phasen vorliegenden Reaktionspartner an einer ebenen Phasengrenzfläche zur Reaktion gebracht.

In dieser Arbeit wird das thermodynamische und kinetische Verhalten von doppelten Umsetzungen zwischen IV - VI und II - VI - Verbindungen untersucht, wobei auf der einen Seite die Pb-Chalkogenide PbSe und PbTe, auf der anderen Seite mit systematischer Änderung der Eigenschaften des Kations die Zn-Chalkogenide ZnSe und ZnTe, bzw. die Cd-Chalkogenide CdSe, CdTe bzw. die Hg-Chalkogenide HgSe, HgTe gewählt werden.

Da für die Klärung der Reaktionsmechanismen die Kenntnis der quasibinären Mischsysteme K (Se, Te) nützlich ist (K = Kation) wird zusätzlich die Interdiffusion im System Pb (Se, Te) untersucht, für das bisher keine Messungen vorlagen.

Bei der in einem quasiternären System $K^1A^1 - K^2A^2$ ablaufenden doppelten Umsetzung



können je nach Beweglichkeit sowohl Anionen (A) als auch Kationen (K) reagieren, was in Abhängigkeit von der gegenseitigen Mischbarkeit zur Ausbildung sehr verschiedener komplexer Produktphasen führen kann. Da zwischen der Kinetik der Reaktion und der Fehlordnung in den Reaktionspartnern eine starke Abhängigkeit besteht, lassen sich durch kontrollierte Veränderung der Art und Dichte der Defekte und deren Auswirkung auf Reaktion und Diffusion Aussagen über den Diffusionsmechanismus und die Defektstruktur in den beteiligten Reaktionspartnern gewinnen. Zu diesem Zweck werden Reaktionen und Diffusionsversuche bei Eigen- und Fremddotierung vorgenommen. Da nur Volumendiffusion allgemein gültige Ergebnisse liefert, werden die meisten Versuche mit Einkristallen vorgenommen, wobei gewisse experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden sind.

II. Theoretische Grundlagen

A. Phänomenologisches zur Diffusion im quasibinären und quasiternären System

Das Zustandekommen und der Ablauf einer Reaktion werden entscheidend durch die Diffusion der beteiligten Komponenten bestimmt, weshalb kurz auf die phänomenologischen Grundlagen eingegangen sei.

Für die Diffusion in einem vierkomponentigen System gilt für den Teilchenstrom J_i [Mol/cm²sec] der i-ten Komponente

$$J_i = - \sum_{j=1}^4 L_{ij} \frac{\partial \mu_j}{\partial z} \quad (1)$$

mit der Bedingung
wobei

$$\sum_i J_i = 0$$

$$i, j = 1, 2, 3, 4 = A^1, K^1, A^2, K^2$$

z = Ortskoordinate

L_{ij} = Onsager-Transportkoeffizienten

μ_j = virtuelles chemisches Potential
der Komponente j

Im Fall der doppelten Umsetzung $K^1A^1 + K^2A^2 \rightarrow K^1A^2 + K^2A^1$
ist das System als quasiternär zu betrachten und es gilt
aus Gründen der Gitterstöchiometrie

$$J_A^1 = - J_A^2 \quad ; \quad J_K^1 = - J_K^2 \quad (2)$$

wobei die J_i unter der Annahme von Konzentrationsunabhängigkeit der partiellen Molvolumina auf ein festes Gitter außerhalb des Diffusionsbereichs bezogen sind.

Mit den aus (1) und (2) folgenden Beziehungen

$$L_{A^1i} = - L_{A^2i} \quad ; \quad L_{K^1i} = - L_{K^2i} \quad ; \quad i = A^1, K^1, A^2, K^2$$

und der Symmetriebedingung $L_{ij} = L_{ji}$ erhält man für die Teilchenströme bei Verwendung der chemischen Potentiale der Baueinheiten:

$$\begin{aligned} J_A^1 &= - L_{A^1A^1} \frac{\partial \mu_{(A^1-A^2)}}{\partial z} - L_{A^1K^1} \frac{\partial \mu_{(K^1-K^2)}}{\partial z} \\ J_K^1 &= - L_{K^1A^1} \frac{\partial \mu_{(A^1-A^2)}}{\partial z} - L_{K^1K^1} \frac{\partial \mu_{(K^1-K^2)}}{\partial z} \end{aligned} \quad (3)$$

Im Fall von reiner Anionendiffusion bzw. Kationendiffusion vereinfachen sich die Gleichungen zu

$$J_A^1 = - J_A^2 = - L_{A^1A^1} \frac{\partial \mu_{(A^1-A^2)}}{\partial z} \quad (4)$$

$$\text{bzw. } J_K^1 = - J_K^2 = - L_{K^1K^1} \frac{\partial \mu_{(K^1-K^2)}}{\partial z} .$$

Obwohl der Ausdruck (1) physikalisch wichtiger ist, denn die Gradienten der chemischen Potentiale sind die eigentlichen Ursachen der Diffusion, ist für die Anwendung die Darstellung von J_1 als Funktion der Konzentrationsgradienten geeigneter:

$$J_1 = - \sum_{j=1}^4 D'_{ij} \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial z} \quad (5)$$

$$i, j = A^1, K^1, A^2, K^2$$

$$D'_{ij} = \text{partielle Diffusionskoeffizienten}$$

$$\tilde{x}_j = \text{Molaritäten } [\text{Mol/cm}^3]$$

Wegen $\tilde{x}_{K^1} + \tilde{x}_{K^2} = \tilde{x}_{A^1} + \tilde{x}_{A^2} = \text{const.}$ vereinfacht sich Gleichung (5) zu

$$J_1 = - \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial z} \quad i, j = A^1, K^1; \quad D_{ij} \neq D'_{ij}$$

$$\text{mit } D_{iK^1} = D'_{iK^1} - D'_{iK^2}; \quad D_{iA^1} = D'_{iA^1} - D'_{iA^2}.$$

Daraus folgt wegen

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = \sum_1^2 \frac{\partial \mu_i}{\partial \tilde{x}_j} \frac{\partial \tilde{x}_j}{\partial z} \quad \begin{array}{l} i = A^1, K^1, A^2, K^2 \\ j = A^1, K^1 \end{array}$$

zusammen mit Gleichung (3) für D_{ij} :

$$D_{ij} = L_{iA^1} \frac{\partial \mu(A^1-A^2)}{\partial \tilde{x}_j} + L_{iK^1} \frac{\partial \mu(K^1-K^2)}{\partial \tilde{x}_j}; \quad i, j = A^1, K^1 \quad (6)$$

Im Falle von reiner Anionendiffusion in einer idealen Mischphase hat man nur einen Diffusionskoeffizienten

$$D_{A^1A^1} = L_{A^1A^1} \frac{\partial \mu(A^1-A^2)}{\partial \tilde{x}_{A^1}}.$$

Bezieht man sich auf Molenbrüche x_i so gilt:

$$J_{A^1} = - L_{A^1 A^1} \cdot \frac{\partial \mu_{(A^1-A^2)}}{\partial x_{A^1}} \cdot \frac{\partial x_{A^1}}{\partial z} = - D^x \cdot c_M \cdot \frac{\partial x_{A^1}}{\partial z} \quad , \quad (7)$$

wobei D^x der auf Molenbrüche bezogene Diffusionskoeffizient ist und c_M die molare Konzentration $\frac{1}{V_{M(A^1)}}$ ist.

$$V_{M(A^1)} = \text{Molvolumen der Komponente } A^1$$

Analoges gilt bei reiner Kationendiffusion.

Werden die Teilchenströme auf ein baryzentrisches System bezogen, so gilt die Relation

$$J_{A^1} = - D_m^x \cdot \rho \cdot \frac{\partial x_{A^1}}{\partial z} = - D_m^c \cdot \rho \cdot \frac{\partial c_{A^1}}{\partial z} \quad . \quad (8)$$

ρ = Dichte des Mischkristalls

c_{A^1} = Massenbruch von A^1

D_m^c = auf Massenbrüche bezogener baryzentrischer Diffusionskoeffizient

D_m^x = auf Molenbrüche bezogener baryzentrischer Diffusionskoeffizient

Mit der Mikrosonde (s. Kap.IV) werden Massenbrüche bestimmt. D_m^x läßt sich daraus berechnen nach der Formel /2/:

$$D_m^x = D_m^c \cdot \left(\frac{c_{KA^1}}{M_{KA^1}} + \frac{c_{KA^2}}{M_{KA^2}} \right)^2 \cdot M_{KA^1} \cdot M_{KA^2} \quad . \quad (9)$$

B. Reaktionsmechanismen bei der doppelten Umsetzung

1. Erwartete Reaktionsprodukte

Im allgemeinen Fall kann man bei einer doppelten Umsetzung zwischen zwei Ausgangsphasen $(K^1 A^1)_I$ und $(K^2 A^2)_{II}$ die Reaktion in verschiedene Teilreaktionen zwischen Strukturelementen aufspalten /1/, die formal die Bildung zweier neuer Produktphasen III und IV in den Ausgangsphasen I und II beschreiben.

Die dabei etwas komplizierten Verhältnisse werden einfacher, wenn, wie es bei den untersuchten (IV-VI) - (II-VI) Systemen der Fall ist, die Kationensysteme (Pb,Cd)Se, (Pb,Cd)Te, (Pb,Zn)Se, (Pb,Zn)Te, (Pb,Hg)Se, (Pb,Hg)Te Mischungslücken aufweisen, die einen Großteil des Konzentrationsbereichs ausmachen, während die Anionenmischsysteme (Pb(Se,Te), Cd(Se,Te), Zn(Se,Te) und Hg(Se,Te) praktisch kontinuierliche Mischbarkeit zeigen. In diesem Fall entstehen theoretisch die Reaktionsprodukte

$(K^2(A^1, A^2))_{III}$ im Bereich der Ausgangsphase $(K^1A^1)_I$ und $(K^1(A^1, A^2))_{IV}$ im Bereich der Ausgangsphase $(K^2A^2)_{II}$

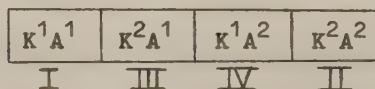
in Form von Ausscheidungen.

Eine weitere Vereinfachung tritt ein, wenn aus Gründen der Reaktionskinetik (z.B. als Folge von Dotierung) nur die Anionen oder nur die Kationen an der Reaktion teilnehmen; man erwartet dann bei Anionendiffusion die Schichtenfolge



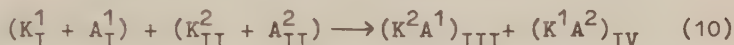
mit einem kontinuierlichen Übergang von K^1A^1 in Richtung K^1A^2 bzw. von K^2A^1 in Richtung K^2A^2 wegen der Mischbarkeit der Systeme $K(A^1, A^2)$, wobei die alte Phasengrenze erhalten bleibt.

Bei Kationendiffusion erwartet man die Schichtenfolge



wobei nun zwei neue Phasengrenzen parallel zur ursprünglichen zu erwarten sind, vorausgesetzt, daß die Kationen in den entstandenen Reaktionsprodukten beweglich sind. Sind die Kationen nur in den Reaktionsprodukten der eigenen Spezies beweglich, so wäre eine Schichtenfolge nach dem sog. Wagnerschen Kreisstrommechanismus zu erwarten.

Für den Grenzfall der reinen Kationendiffusion kann man die doppelte Umsetzung vereinfacht darstellen in der Form



während man es bei Anionendiffusion mit einer Mischkristallbildung zu tun hat, die sich als reiner Anionenaustausch formulieren läßt:



2. Standardaffinität der Reaktion

Die Affinität der Reaktion (11) ist im Fall idealer Mischbarkeit gegeben durch

$$A = - \sum_l \sum_{\alpha} \mu_i^{\alpha} \nu_i^{\alpha} = A_0 - R \cdot T \cdot \ln P \quad (12)$$

$$\text{mit } P = \frac{x_{A^I}^{II} (1 - x_{A^I}^I)}{x_{A^I}^I (1 - x_{A^I}^{II})}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= I, II \\ i &= A^1, A^2 \end{aligned}$$

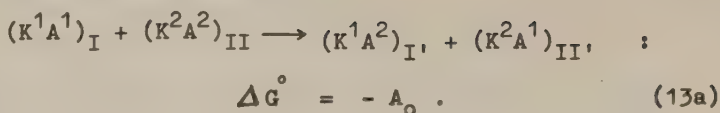
x_i = Phasengrenzkonzentrationen

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist $A = 0$, d.h. man erhält

$$A_0 = RT \cdot \ln P \quad (13)$$

Wenn die Mischphasen I' bzw. II' im selben Gitter kristallisieren wie die Ausgangsphasen I bzw. II, was in unserem Fall zutrifft, dann gilt für die freie Reaktionsenthalpie

der formalen Umsetzung



Gemäß Formel (13) kommt es also bei Beginn der Reaktion zu einer Aufspaltung der Phasengrenzkonzentrationen von A^1 und A^2 (Fall der anomalen Diffusion an einer echten Phasengrenze /3/); dabei ist nur von Bedeutung, daß sich die Randkonzentrationen in dem durch die Massenwirkungskonstante P geforderten Verhältnis einstellen. Die absoluten Konzentrationswerte x_i hängen von den Diffusionskoeffizienten D_I und D_{II} in den beiden Phasen ab (s.u. S. 9).

Die freie Reaktionsenthalpie für die doppelte Umsetzung läßt sich bei Gültigkeit der 1. Ullrichschen Näherung

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ / 1/ \text{ auch aus den in der Litera-}$$

tur angegebenen Bildungsenthalpien und Bildungsentropien der Ausgangs- und der formalen Produktphasen berechnen, wobei, wie sich zeigen wird, die Übereinstimmung mit dem nach Gl. (13) experimentell bestimmten Wert nur im System PbSe/ZnTe zufriedenstellend ist.

Ein Grenzfall ist gegeben, wenn man von Mischungen $K^1(\text{Se}_{0.5}, \text{Te}_{0.5})$, $K^2(\text{Se}_{0.5}, \text{Te}_{0.5})$ als Reaktionspartnern ausgeht. Daß hier, trotz gleicher Molkonzentrationen auf beiden Seiten, eine Reaktion zu erwarten ist, liegt am Unterschied des chemischen Potentials der Anionen zu beiden Seiten der Phasengrenze bei Beginn der Reaktion ($A = 0$ nach Gl. (12)).

Nach dem Aufbau des Konzentrationssprungs an der Phasengrenze und der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts verschwindet die Affinität der Phasengrenzreaktion und der weitere Fortgang der Reaktion hat seine Ur-

sache in der durch die Diffusion bewirkten Entropieerzeugung

$$\left. \frac{dS}{dt} \right|_{Z=0} = \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \sum_i J_i^{\alpha} X_i^{\alpha} \geq 0$$

$$\alpha = \text{I, II}$$

$$i = A^1, A^2$$

$$J_i^{\alpha} = \text{Fluß der Komponente } i \text{ in der Phase } \alpha$$

$$X_i^{\alpha} = - \text{grad } \mu_{\alpha}^i$$

Daß bei diesem speziellen System keine Kationenreaktion zu erwarten ist, hat den Grund, daß wegen der geringen gegenseitigen Löslichkeit von Pb-Chalkogeniden mit Zn-, Cd- und Hg-Chalkogeniden der Fall der Kationeninterdiffusion weitgehend ausgeschlossen ist.

3. Kinetik der Anionendiffusion

Die Kinetik der Reaktionen ist wesentlich bestimmt durch die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Komponenten in den einzelnen Phasen, wobei nur in einfachen Fällen wie z.B. bei Anionendiffusion in den hier vorliegenden Systemen eine Berechnung des Konzentrationsverlaufs möglich ist.

Man betrachtet die beiden Phasen $K^1(A^1, A^2)_I$ und $K^2(A^1, A^2)_{II}$ als quasibinäre Systeme mit jeweils einem Diffusionskoeffizienten D_I und D_{II} , der zur Vereinfachung als konzentrationsunabhängig angenommen wird.

Die den Konzentrationsverlauf von A^1 bestimmenden Differentialgleichungen sind

$$\frac{\partial x_{A^1}^I}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_I \cdot \frac{\partial x_{A^1}^I}{\partial z} \right) \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial x_{A^1}^{II}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{II} \cdot \frac{\partial x_{A^1}^{II}}{\partial z} \right)$$

Die Randbedingungen ergeben sich aus der Annahme stationärer Randkonzentrationen und thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze:

$$\left. D_I \cdot \frac{\partial x_{A'}^I}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. D_{II} \cdot \frac{\partial x_{A'}^{II}}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (\text{Stationaritätsbedingung})$$

$$P = \frac{x_{A'}^{II} \cdot (1 - x_{A'}^I)}{x_{A'}^I \cdot (1 - x_{A'}^{II})} \quad (\text{Gleichgewichtsbedingung})$$

Mit den Anfangsbedingungen

$$\begin{aligned} x_{A'}^I &= x_{A'}^I \quad \text{für } t = 0, z \leq 0 \\ x_{A'}^{II} &= x_{A'}^{II} \quad \text{für } t = 0, z \geq 0 \end{aligned} ,$$

wobei für $x_{A'}^I, x_{A'}^{II}$ die Werte 1, 0 bzw. 0.5, 0.5 gewählt seien, erhält man für den Konzentrationsverlauf die Lösungen

$$\begin{aligned} x_{A'}^I(z, t) &= x_{A'}^I - \frac{1}{2Q} \cdot f(P, Q) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{|z|}{2\sqrt{D_I t}}\right) \\ x_{A'}^{II}(z, t) &= x_{A'}^{II} + \frac{1}{2} \cdot f(P, Q) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{|z|}{2\sqrt{D_{II} t}}\right), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\text{wobei } Q = (D_I/D_{II})^{1/2}$$

und $f(P, Q)$ ein von den Anfangsbedingungen abhängiger komplizierter Ausdruck ist /1/, /4/.

Die Gleichungen werden für den Computer programmiert und zur Profilberechnung verwendet.

C. Atomistische Betrachtung der Diffusion

1. Defektstruktur

Da die Mobilität der Teilchen, die durch den Diffusionskoeffizienten gegeben ist, in starkem Maße von der Defektstruktur der Phasen abhängt, kann man aus dem Diffusions-

verhalten Rückschlüsse auf die Defektstruktur ziehen und umgekehrt. Die Schwierigkeit dabei ist, daß oft die Natur der Fehlstellen ebenso ungewiß ist wie der bevorzugte Diffusionsmechanismus. Deshalb ist es der Idealfall, wenn man bei einer bestimmten durch Dotierung erzeugten Fehlordnung verschiedene Diffusionsversuche wie Kationen- oder Anionendiffusion durchführen kann oder wenn man verschieden dotierte Systeme findet, die denselben Diffusionsmechanismus zeigen. Meist ändert sich jedoch mit der Änderung einer Fehlstellenart auch der Diffusionsmechanismus.

In einem Kristall sind die Konzentrationen von Punktdefekten gemäß ihrer Entstehung durch Gleichgewichtskonstanten miteinander verknüpft, die wiederum temperaturabhängig sind. Für die wichtigen Fälle von Schottky-, Frenkel-, Antifrenkel- und Antistrukturfehlordnung gilt z.B. /5/:

$$\begin{aligned} [V_A] \cdot [V_K] &= K_S \\ [K_i] \cdot [V_K] &= K_F \\ [A_i] \cdot [V_A] &= K_{AF} \\ [K_A] \cdot [V_K] &= K_{AS} \end{aligned} \quad (15)$$

Weiterhin gilt $[e] \cdot [h] = K_{el}$ wegen der Erhaltung der Elektroneutralität.

Dabei ist V_A bzw. V_K = Anionen- bzw. Kationenleerstelle,
 A_i bzw. K_i = Anion bzw. Kation auf einem Zwischengitterplatz

K_A = Kation auf einem Anionengitterplatz
 $[\quad]$ bedeutet Konzentrationsangaben .

Die Behandlung der Relationen (15) wird dadurch vereinfacht, daß man wegen der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Fehlordnungskonstanten i.a. bestimmte Fehlordnungstypen vernachlässigen kann.

Aufgrund der Beziehung

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H/RT}{}} \text{ mit } K_0 = e^{\frac{\Delta S/R}{}}, \quad (16)$$

wo ΔH bzw. ΔS die Enthalpie bzw. die Entropie der Fehlstellenbildungsreaktion ist, kann sich je nach den K_0 - und ΔH -Werten der einzelnen Gleichgewichtskonstanten die relative Bedeutung der einzelnen Fehlordnungstypen mit der Temperatur verändern.

Im Fall der thermischen Fehlordnung sind die Konzentrationen der Punktdefekte nur von T abhängig, während sie im Fall der Eigendotierung von den Komponentenaktivitäten abhängen, d.h. von der Unstöchiometrie der Substanzen.

Wie sich bei den ersten experimentellen Versuchen gezeigt hat, liefern die mit undefinierten Substanzen durchgeführten Reaktionen völlig unreproduzierbare Ergebnisse, woraus sich die Notwendigkeit ergibt, die Stöchiometrie der Reaktionspartner vor und während der Reaktion definiert einzustellen.

Die Fehlordnung läßt sich auch durch Fremddotierung beeinflussen. Falls dabei der Einbaumechanismus bekannt ist, erhält man Information über den Diffusionsmechanismus und umgekehrt, wobei sich die bereits erwähnten Schwierigkeiten ergeben.

Der Zusammenhang von Defektstruktur und Diffusion ist durch die atomistische Betrachtung des Diffusionskoeffizienten gegeben.

2. Zur Theorie des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient in einem kubischen Kristall ist gegeben durch /6/

$$D = g \cdot a_0^2 \cdot \nu \cdot \exp \frac{\Delta S}{R} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta Q}{RT} \right) ; \quad (17)$$

dabei ist g = geometrischer Faktor (≈ 1)

a_0 = Gitterkonstante

ν = Gleichgewichtsschwingungsfrequenz

$\approx$ Debye-Frequenz

ΔQ = Aktivierungsenergie für die Diffusion

ΔS = Aktivierungsentropie für die Diffusion

Im Fall von reiner Zwischengitterdiffusion gilt

$\Delta Q = \Delta H_m$ = Aktivierungsenthalpie für die Wanderung; (17a)

$\Delta S = \Delta S_m$ = Aktivierungsentropie für die Wanderung ;

Im Fall von Leerstellendiffusion hat man

$\Delta Q = \frac{1}{2} \Delta H_f + \Delta H_m$; ΔH_f = Bildungsenthalpie für ein Schottkypaar (17b)

$\Delta S = \frac{1}{2} \Delta S_f + \Delta S_m$; ΔS_f = Bildungsentropie für ein Schottkypaar

Die temperaturunabhängige Größe

$$D_0 := g \cdot a_0^2 \cdot \nu \cdot \exp \frac{\Delta S}{R} \quad (17c)$$

ist insofern von Bedeutung, als sie nach der Theorie einen Anhaltspunkt für den Diffusionsmechanismus liefern soll (s.u.).

Für S sind im wesentlichen zwei theoretische Ansätze gemacht worden /7/, /8/.

a) Huntington /7/ geht davon aus, daß sich ΔS aus drei Anteilen ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS_3 entsprechend den vom Defekt beeinflussten Bereichen des Kristalls zusammensetzt.

1.) In der Nahzone, d.h. der nächsten Umgebung des Defekts ergibt sich ein ΔS_1 , das proportional zur Dif-

ferenz von $\sum_i \ln v_{i0}$ und $\sum_i \ln v_{if}$ ist, wo v_{i0} bzw. v_{if} die Gitterschwingungsfrequenzen im idealen bzw. gestörten Kristall sind. Da sich bei Zwischengitterdefekten die Störung in einer Erhöhung, bei Leerstellen jedoch in einer Erniedrigung der Frequenzen auswirkt, erhält man die Bedingung:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &< 0 && \text{für Zwischengitterdiffusion} \\ \Delta S_1 &> 0 && \text{für Leerstellendiffusion} \end{aligned}$$

2.) Im Bereich der Wirksamkeit der durch den Defekt verursachten elastischen Spannungen erhält man wegen des positiven Entropiebeitrags der elastischen Energie aufgrund von $\Delta S_2 \sim - \left(\frac{d\mu}{dT} \right)$ und $\frac{d\mu}{dT} < 0$ (μ = Elastizitätsmodul) sowohl für Leerstellen- wie für Zwischengitterdiffusion die Bedingung

$$\Delta S_2 > 0$$

3.) Für den restlichen Kristall liefert die Forderung einer spannungsfreien Oberfläche einen Beitrag ΔS_3 der stets das entgegengesetzte Vorzeichen von ΔS_1 hat, dem Betrage nach jedoch kleiner ist.

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &> 0 && \text{für Zwischengitterdiffusion} \\ \Delta S_3 &< 0 && \text{für Leerstellendiffusion} \\ |\Delta S_3| &< |\Delta S_1| \end{aligned}$$

Als Ergebnis erhält man, daß bei Leerstellendiffusion stets $\Delta S > 0$ sein sollte und daß stets

$$\Delta S_{\text{Leerst.}} > \Delta S_{\text{Zwischeng.}} \quad (18)$$

Während die Autoren bei Cu auch für den Zwischengittermechanismus ein $\Delta S > 0$ finden (großer elastischer Beitrag ΔS_2), ist es im PbSe/PbTe-Interdiffusionssystem wegen der relativ großen Plastizität der Kristalle auch

von der Theorie her (kleines μ , kleines $\frac{d\mu}{dT}$) durchaus möglich, daß hier ein $\Delta S < 0$ auftreten könnte (s.Kap.V).

b) Zener /8/ beschränkt sich im Fall der Zwischengitterdiffusion ganz auf den elastischen Beitrag zu ΔS , wobei er ebenfalls eine Proportionalität von ΔS und $(-\frac{d\mu}{dT})$ postuliert (μ = Schermodul).

Mit $\beta = -d(\mu/\mu_0)/d(T/T_m)$ erhält er die empirische Regel

$$\Delta S \approx \beta \cdot (\Delta Q / T_m) . \quad (19)$$

$$\begin{aligned} T_m &= \text{Schmelztemperatur} \\ \Delta Q &= \text{Aktivierungsenergie} \end{aligned}$$

Im Fall der Leerstellendiffusion wird ΔS um einen Schwingungsanteil, der positiv ist, erweitert (analog zu ΔS_1 bei Huntington), was die Gl.(19) modifiziert zu

$$\Delta S \approx \lambda \beta (\Delta Q / T_m) , \quad (19a)$$

wo λ ein Faktor von der Größe 1 ist. Der mittlere Wert von β beträgt bei Metallen ≈ 0.3 .

Nach Zener sollte ΔS sowohl für Leerstellen- wie für Zwischengitterdiffusion bei Volumendiffusion stets positiv sein, was für D_0 zur Folge hätte, daß

$$D_0 \geq g a_0^2 \nu \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} .$$

Dies wird allerdings durch die experimentellen Werte nicht bestätigt (s.Kap.VII).

Gleichung (17) für den Diffusionskoeffizienten läßt sich auch schreiben in der Form

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta Q}{T_m R} \cdot \frac{T_m}{T}} .$$

Da $\beta \approx 0.3 = \text{const.}$ und $\frac{\Delta Q}{T_m} \approx 36 \frac{\text{cal}}{\text{Mol} \cdot \text{grad}} = \text{const.}$ in Metallen

erhält man die Beziehung

$$D \sim e^{-b \cdot \frac{T_m}{T}}, \quad (20)$$

wo $b = \frac{\Delta G}{T_m R}$ bei Metallen einen Wert von ≈ 18 annimmt. Im Fall eines binären Mischsystems kann man jeder Konzentration c über die Soliduskurve des Systems einen Schmelzpunkt $T_m(c) = T_s(c)$ zuordnen, so daß man die Relation

$$D \sim e^{-b \cdot \frac{T_s}{T}} \quad (21)$$

erhält, die die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zusammensetzung der Mischphase beschreibt, und deren Gültigkeit im System Pb(Se,Te) untersucht werden soll.

3. Einfluß der Dotierung auf die Diffusion

Während im Fall der rein thermischen Fehlordnung die Fehlstellenkonzentration $[N]$ durch das thermodynamische Gleichgewicht gegeben ist, verschwindet bei genügend hoher Dotierung (Eigen- oder Fremddotierung) diese exponentielle Temperaturabhängigkeit von N . Dies führt im Fall von Leerstellendiffusion wegen der der Gl.(17) entsprechenden Relation

$$D = g \cdot a_0^2 \cdot \nu \cdot [N_v] \cdot \exp \left[\frac{- (\Delta H_m - T \Delta S_m)}{RT} \right] \quad (22)$$

$$[N_v] = \text{Leerstellenkonzentration}$$

zu einem Temperaturverhalten, das nur von ΔH_m abhängt,

Während für $[N_v]$ für stöchiometrische Kristalle im

thermischen Fall gilt

$$[N_v] = \exp \left(- \frac{\Delta H_f - T \Delta S_f}{2 RT} \right) , \quad (22a)$$

gilt nun bei Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung

$$[N_v] = [N] = \text{const.} \quad (22b)$$

Gl.(22b) liefert mit Gl.(22) eine Temperaturabhängigkeit nach

$$D = D'_0 \exp \left(\frac{-\Delta H_m}{RT} \right)$$

$$\text{mit } D'_0 = [N] \cdot g \cdot a_0^2 \cdot \nu \cdot \exp \frac{\Delta S_m}{R} ,$$

wo in den exponentiellen Faktor nur noch die Wanderungsenthalpie eingeht.

Dabei gilt für D'_0 die grobe Näherung

$$\frac{D'_0}{D_0} = [N] \cdot \exp \frac{-\Delta S_f}{2R} \approx [N] . \quad (23)$$

D_0 aus Gl.(17c)

Verallgemeinert man Gl.(22) in der Form

$$D = D^* \cdot [N] , \quad (24)$$

so bedeutet D^* den Diffusionskoeffizienten für die Wanderung der Defekte, der dem Diffusionskoeffizienten entspricht, der bei der Einstellung von inneren Gleichgewichten beobachtet wird /9/.

III. Präparative Arbeiten

A. Darstellung und Reinigung der verwendeten Substanzen

Da bereits geringe Verunreinigungen das Diffusionsverhalten beeinflussen können, ist es wichtig, daß die verwendeten Substanzen möglichst rein sind; dabei erweist es sich teilweise als zweckmäßig, die Substanzen aus den Elementen herzustellen.

Zn, Cd, Se, Te (Reinheitsgrad 99,999 %) werden von der Firma Fluka bezogen,

CdSe, ZnSe (suprapur) von der Firma Merck,

Pb, HgSe, HgTe (Reinheitsgrad 99,999 %) von der Firma Koch-Light-Labs.

CdTe wird in evakuierten Quarzampullen aus den Elementen hergestellt (48 h, 600°C), ebenso ZnTe (48 h, 800°C), PbSe und PbTe (48 h, 600°C).

HgSe und HgTe lassen sich ebenfalls einfach darstellen (350°C, 24 h); dabei ist es jedoch wegen der hohen Hg-Dampfdrücke günstig, einen geringen Chalkogenüberschuß einzuhalten (sonst Explosionsgefahr).

Da die selbst hergestellten wie die gekauften Substanzen oft mikroskopische Ausscheidungen eines der Elemente (meist des Chalkogens) zeigen und, wie besonders bei ZnTe, nach längerer Lagerzeit auch Oxidspuren, werden sie vor der Kristallzucht durch Sublimation im dynamischen Vakuum gereinigt ($\sim 5 \times 10^{-5}$ Torr). Die Temperatur des heißen Endes beträgt bei der Sublimation von ZnTe $\approx 1000^\circ\text{C}$, von CdTe, PbSe, PbTe $\approx 900^\circ\text{C}$, von HgSe, HgTe $\approx 450\text{--}500^\circ\text{C}$. Die Abscheidung im Temperaturgradienten erfolgt in der Reihenfolge der Flüchtigkeit der einzelnen Bestandteile, wobei sich die kongruent sublimierende Verbindung, welche die Zusammensetzung des minimalen Dampfdrucks zeigt, vom übrigen Sublimat gut trennen läßt.

B. Züchtung von Einkristallen

In der Literatur werden verschiedene Methoden der Kristallzüchtung von II-VI und IV-VI-Verbindungen angegeben /10/, /11/, die sich als mehr oder weniger geeignet erweisen. Als wichtigste Methoden sind Sublimation im Temperaturgradienten, Rekristallisation dicht unter dem Schmelzpunkt und Zucht aus der Schmelze zu nennen.

Bei der Sublimationsmethode wird die in einer Quarzampulle unter Vakuum (10^{-5} Torr) abgeschmolzene Substanz für längere Zeit in einem Temperaturgradienten gehalten. Die Schwierigkeit besteht in der Wahl des geeigneten Gradienten und der geeigneten absoluten Temperatur des heißen Endes. Zur Erleichterung der Keimbildung wird das kalte Ende zu einer dünnen Spitze ausgezogen, an der dann die sublimierende Substanz als Einkristall aufwächst.

Bei der Rekristallisationsmethode wird die Substanz längere Zeit dicht unterhalb des Schmelzpunktes gehalten, wobei sie nach einem anfänglichen Sinterprozeß kristallisiert.

Bei dem dritten Verfahren werden Kristalle durch sehr langsames Abkühlen aus einer Schmelze gewonnen.

1.) PbSe-, PbTe-, ZnTe-, HgSe-, ZnSe-, CdSe-Kristalle werden durch Sublimation hergestellt. Tabelle 1 gibt die als Richtwerte verwendeten Daten an.

Für die Kristallzüchtung bei niedrigeren Temperaturen wurde ein Ofen mit zwei übereinander angeordneten Heizwindungen von konstanter bzw. linear veränderter Windungszahl gebaut. Dadurch lassen sich auf einfache Weise verschiedene Gradienten und Absoluttemperaturen realisieren.

Wegen der im Fall des HgSe auftretenden hohen Hg-Partialdrücke werden speziell dickwandige (2 mm) Quarzrohre kleinen Durchmessers verwendet, die nach Festigkeitsüberlegungen bis zu 100 at Überdruck aushalten sollen.

Substanz	heißes Ende T°C	kaltetes Ende T°C	Gradient °/cm	Dauer h
PbSe	950	880	7-10	150
PbTe	880	840	5- 7	150
ZnTe	1160	1130	5	180
HgSe	750	730	4	120
ZnSe, CdSe	1180	1120	6	200

Tab.1: Züchtung von Einkristallen durch Sublimation

2.) Durch Rekristallisation lassen sich in ca. 150 h PbSe- und PbTe-Einkristalle herstellen, welches Verfahren teilweise bei der Fremddotierung verwendet wird.

3.) PbSe- und PbTe-Einkristalle lassen sich auch aus der Schmelze herstellen, zeigen jedoch geringe kristallographische Qualität.

Aus der Gasphase gezogene CdTe-Kristalle sind wegen ihrer geringen Größe nicht geeignet, während die Züchtung aus der Schmelze gute Ergebnisse liefert. Tabelle 2 zeigt die verwendeten Abkühlungsraten.

Versuche, HgTe-Kristalle nach Literaturangaben /11/ aus der Gasphase zu züchten, brachten ebenso wie Versuche bei höheren Temperaturen (Gradient 630-610°C) keine ausreichend großen Kristalle, während auch hier Züchtung aus der Schmelze erfolgreich war. Tabelle 3 zeigt die verwendeten Daten. Die senkrecht in einem vertikal angeordneten Ofen stehenden Ampullen befinden sich in einem Temperaturgradienten derart, daß

die Temperatur an dem zu einer Spitze ausgezogenen unteren Ende (s.Tab.3) um ca. 20° tiefer liegt als die Temperatur am anderen Ende.

Temp.-Bereich °C	Abkühlrate °/h
1200-1150	50
1150-1120	20
1120-1070	10
1070-1040	15
1040- 950	40
950- 850	100

Temp.-Bereich °C	Abkühlrate °/h
720-690	30
690-680	15
680-660	5
660-650	10
650-600	20
600-500	50

Tab.2: CdTe

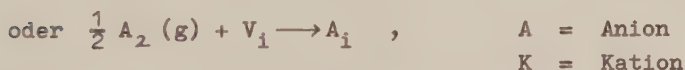
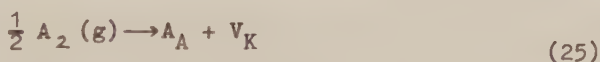
Tab.3: HgTe

Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze

C. Eigendotierung

1. Thermodynamik der Einstellung der Unstöchiometrie

Für die Diffusionsuntersuchungen ist eine definierte Einstellung der Unstöchiometrie der Reaktionspartner wichtig. Diese Einstellung wird durch Transport über die Gasphase vorgenommen, da die Abweichung von der Stöchiometrie eine Funktion der Komponentenpartialdrücke ist. Änderungen der Stöchiometrie können z.B. durch folgende Reaktionen erfolgen:



was der Formulierung mit Gleichgewichtskonstanten gemäß

$$\begin{aligned} [V_K] &= p_{A_2}^{1/2} \cdot K_v \\ \text{oder } [A_i] &= p_{A_2}^{1/2} \cdot K_{\text{int.}} \end{aligned} \quad (25a)$$

entspricht. Dabei ist die Annahme neutraler Defekte ge-

macht, sowie zweiatomiger Form des Chalkogendampfs.

Die Abweichung δ von der Stöchiometrie kann im Fall von Frenkel-Fehlordnung definiert werden als

$$\delta = \left[V_K \right] - \left[K_1 \right]$$

Bei kleinen Werten von δ zeigt die Abhängigkeit des Dampfdrucks p_{A^2} von der Fehlstellenkonzentration c_1 in der stöchiometrischen Verbindung die Form /12/

$$\frac{p_{A^2}}{p_{A^2}^0} = 1 + \frac{\delta^2 \pm \delta \sqrt{\delta^2 + 4c_1^2}}{2c_1^2} \quad p_{A^2}^0 = \text{Chalkogenpartialdruck über der stöch. Substanz}$$

d.h. wenn die natürliche Fehlstellenkonzentration groß ist, dann wird bei einer relativ geringen Änderung von p_{A^2} die Abweichung von der Stöchiometrie relativ groß sein, während bei kleiner natürlicher Fehlstellendichte selbst bei relativ großen Änderungen von p_{A^2} die Abweichung von der Stöchiometrie klein bleibt.

Um eine Substanz oder einen Kristall auf die Metall- bzw. Chalkogeneseite ihres Existenzbereichs zu bringen, werden sie zusammen mit einer Mischung von Substanz und Metall bzw. Chalkogen getempert; die Zusammensetzung dieser Mischung wird dabei aus Gleichgewichtsgründen innerhalb des von der Liquidus-Kurve des Systems begrenzten Bereichs gewählt (schraffiert in Abbildung 1).

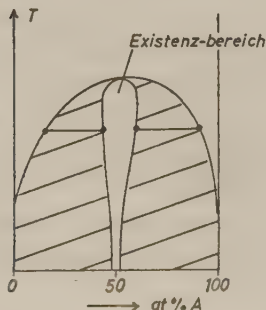


Abb. 1

Phasendiagramm des Systems KA (schematisch)

2. Kinetik und Durchführung der Eigendotierung

Für die Kinetik der Dotierung sind folgende Faktoren wesentlich:

- a) der Transportkoeffizient in der Gasphase über dem Kristall
- b) die Durchtrittsgeschwindigkeit durch die Phasengrenze gasförmig - fest
- c) der für die Gleichgewichtseinstellung, d.h. den Defekttransport innerhalb des Kristalls maßgebliche Diffusionskoeffizient D^* .

Da die Transportkoeffizienten mit abnehmender Temperatur exponentiell abnehmen, ist bei zu niedrigen Temperaturen eine Gleichgewichtseinstellung innerhalb vernünftiger Zeiten nicht mehr möglich.

Über die für die Einstellung benötigten Zeiten liegen nur wenige Angaben vor. So beträgt nach /13/ die Einstellzeit bei PbSe- und PbTe-Kristallen von 1 mm Dicke bei $\approx 530^\circ\text{C}$ etwa 50-100 h.

Für die Cd-Diffusion in CdTe bei 700°C wird ein D^* von $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ angegeben /14/. Daraus berechnet sich nach $d \sim \sqrt{D^* t}$ bei einem Kristall von $d = 2 \text{ mm}$ Dicke eine Einstellzeit von ca. 1,5 h, doch zeigen die experimentellen Ergebnisse, daß die benötigten Zeiten deutlich höher liegen, was bedeutet, daß hier vermutlich der Transport über die Gasphase geschwindigkeitsbestimmend ist.

Um sicher zu sein, daß eine Dotierung eintritt, werden die II-VI-Kristalle (außer HgSe und HgTe) bzw. die IV-VI-Kristalle zunächst bei der Temperatur 750°C bzw. 700°C $\approx 250 \text{ h}$ auf die Unstöchiometrie eingestellt.

Verwendung der so behandelten Kristalle bei niedrigeren Temperaturen und damit geringerer Löslichkeit der Überschußkomponente führt manchmal zu Ausscheidungen. Um

diesen Effekt zu vermeiden, werden die Kristalle in der Nähe der späteren Reaktionstemperatur nochmals eingestellt, wodurch zumindest in den oberflächennahen späteren Reaktionsbereichen die Ausscheidungen verschwinden.

Bei den Hg-Chalkogeniden ist diese zweistufige Behandlung nicht nötig, da diese Substanzen bei allen Reaktionstemperaturen innerhalb kurzer Zeit eingestellt werden können /15/.

3. Einfrieren von Defekten

Da die vorbehandelten Kristalle zunächst bei Zimmertemperatur weiter verarbeitet werden, ergibt sich die Frage, inwieweit man Defektkonzentrationen durch das Abkühlen einfrieren kann; dies ist dann möglich, wenn die Abkühlungszeit klein ist im Vergleich zu der für die Änderung der Stöchiometrie benötigten Diffusionszeit. Die kürzest erreichbare Abkühlungszeit ist nach /5/ unabhängig von der Temperatur durch die Eigenschaften der Probe begrenzt zu

$$\tau = c_p \cdot d^2 / k$$

c_p = spezifische Wärme

k = Wärmeleitfähigkeit

d = kleinster Kristalldurchmesser

τ beträgt z.B. bei einer 2 mm-Probe von PbS ≈ 7 sec, was z.B. durch Abkühlen in Eiswasser realisiert werden kann. Ein Vergleich mit den für die UnstöchiometrieEinstellung nötigen Zeiten zeigt, daß ein Einfrieren gut möglich ist. Bei retrograder Löslichkeit kann es allerdings zu Ausscheidungen kommen, da hierfür nur sehr kurze Zeiten nötig sind. Bei den durchgeführten Versuchen wurden im Mikroskop nur selten Ausscheidungen fest-

gestellt, auch wenn die minimale Abkühlzeit zur Vermeidung zu großer thermischer Spannungen nicht eingehalten wurde.

4. Gleichgewicht zwischen Matrix und Gasphase

a) Bei der Interdiffusion im System KA^1/KA^2 ist es bei Eigendotierung nötig, daß die Matrix KA^1 (oder KA^2) ebenfalls dotiert ist, da es sonst während des Versuchs zu einer Änderung der Unstöchiometrie der Reaktionspartner kommt. Zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts wird zusätzlich im abgeschlossenen Reaktionsraum die Überschußkomponente beigegeben. Das dann vorliegende System



mit zwei Komponenten (K, A^1 oder K, A^2) und drei Phasen (Matrix I, Gasphase II, flüssige Überschußkomponente III) hat dann nach der Phasenregel

$$F = B + 2 - \emptyset = 2 + 2 - 3 = 1$$

einen Freiheitsgrad. Wählt man als diesen die Temperatur, so ist das System bestimmt.

So ist z.B. im $PbSe/PbTe$ - System nach den Beziehungen

$$P_{Pb} \cdot P_{Se_2}^{1/2} = K_1 \quad (\text{oder} \quad P_{Pb} \cdot P_{Te_2}^{1/2} = K_2)$$

durch den Chalkogenpartialdruck der Pb-Partialdruck bestimmt und umgekehrt.

b) Bei den Systemen der doppelten Umsetzung K^1A^1/K^2A^2 zeigt sich aus Versuchen, daß die Zusammensetzung der Gasphase über der Matrix K^1A^1 keinen Einfluß auf die Unstöchiometrie eines von Fremdstanz eingeschlossenen Reaktionspartners K^2A^2 (z.B. eines $CdTe$ -, $ZnTe$ -, oder $HgTe$ -Kristalls in einer $PbSe$ -Matrix) besitzt. Dies ist

verständlich, da hier der Ausgleich nur durch Diffusion über die Matrix erfolgen kann, was eine im Vergleich zur Reaktionszeit viel längere Zeit erfordern würde. Es ist daher in einem solchen Fall nicht nötig, bei der Dotierung dieses Reaktionspartners K^2A^2 zusätzlich die entsprechende Überschußkomponente K^2 oder A^2 dem Reaktionsraum beizugeben.

Wird hingegen der Reaktionspartner K^1A^1 dotiert, der aus derselben Substanz wie die Matrix besteht, so ist wie im Fall der Interdiffusion auch eine entsprechend dotierte Matrix zu verwenden und die Überschußkomponente dem Reaktionsraum beizugeben. Für das Gleichgewicht gelten dann dieselben Bedingungen wie beim System der Interdiffusion (siehe a)).

D. Fremddotierung

Zur Dotierung werden Elemente verwendet, die aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem die Bildung von Defekten erwarten lassen. Der Einbau kann erfolgen auf normalen Gitterplätzen oder auf Zwischengitterplätzen und hängt i.a. ab von der chemischen Bindung im Gitter und der relativen Größe von Gitter- und Fremdatomen, wobei auch Van der Waals'sche Kräfte mitspielen.

Bei Substitution nimmt das Fremdatom i.a. den Platz des ihm bezüglich der Elektronenhülle nächststehenden Gitteratoms ein; bei stark kovalenter Bindung nimmt der Einfluß der relativen Größen von Fremd- und Gitteratom zu.

Einen Hinweis auf die Art des Einbaus liefert das Vorzeichen der freien Ladungsträger im dotierten Kristall (s.Kap.V). Die Donator- oder Akzeptoreigenschaft hängt dabei vom Unterschied der Anzahl von Valenzelektronen von Fremdatom und ersetzttem Atom ab.

Als Dotierungssubstanzen werden gewählt (bezogen von Fa. Fluka, Reinheitsgrad 99,99 %) :

Ag (Gruppe I, 5. Periode neben Cd)

Al (Gruppe III, 4. Periode neben Zn)

In (Gruppe III, 5. Periode neben Cd)

Bi (Gruppe V, 6. Periode neben Pb)

Dotierung mit Al wird nur bei ZnTe durchgeführt, wobei die ZnTe-Kristalle nach /16/ in einer $\text{Zn}_{0,9} \text{Al}_{0,1}$ -Legierung bei $1050^\circ\text{C} \approx 70 \text{ h}$ getempert werden. Punktmessung mit der Mikrosonde (s.Kap.IV) ergibt eine gleichmäßige Verteilung von $\approx 0.4 \text{ at } \% \text{ Al}$.

Für die Dotierung mit den übrigen Substanzen werden verschiedene Methoden getestet. Die Methode des Temperns in einer Legierung Metall-Fremdatom gelang nicht, da sich die Kristalle in den Legierungen auflösten.

Eine andere, bei den hochschmelzenden Kristallen ZnSe und ZnTe erfolgreiche Methode ist das Tempern der Kristalle in den geschmolzenen Chalkogeniden der Fremdsubstanzen. Die dafür benötigten Substanzen Ag_2Se , Ag_2Te , In_2Se_3 , In_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 werden aus den Elementen hergestellt.

Eine andere Methode besteht darin, daß man die Fremdsubstanz in einem hohen Temperaturgradienten unter Vakuum in Form einer feinen Schicht auf die Kristalle aufdampft und die so behandelten Kristalle lange Zeit tempert; um die Zusammensetzung der Gasphase konstant zu halten, wird dabei eine größere Menge der zu dotierenden Substanz dem Reaktionsraum beigegeben. Die Menge der aufgedampften Fremdsubstanz und damit die Dotierung kann bei Durchführung des Aufdampfens in einem abgeschlossenen System durch abgewogene Zugabe annähernd eingestellt werden. Diese Methode wird bei der Dotierung von ZnSe und ZnTe verwendet (900°C , 300 h). Die so dotierten für die Re-

aktionen verwendeten Kristalle haben folgende durchschnittliche durch Punktmessung mit der Sonde bestimmte Gehalte (Tab.4):

	Ag	In	Bi		
ZnTe	0.4-0.5	0.3-0.6	0.06	at %	<u>Tab. 4</u>
ZnSe	0.6	0.3-0.5	--		

Dotierte CdTe-, PbTe- und PbSe-Kristalle werden durch Züchtung aus Mischungen der Substanzen mit den Fremd-atomchalkogeniden gewonnen.

Dotierte CdTe-Kristalle werden nach den in Abschn. B. angegebenen Bedingungen unter Zugabe des Dotierungsmittels aus der Schmelze gezüchtet. Es werden Kristalle mit 1 Mol % bzw. 0.2 Mol % Ag_2Te bzw. In_2Te_3 hergestellt, während der maximal erreichbare Bi-Gehalt nur ≈ 0.1 at % Bi beträgt, vermutlich aufgrund der Größe der Bi-Atome. Bei PbSe und PbTe ist neben der Züchtung durch Sublimation der Mischung auch das Verfahren der Rekristallisation erfolgreich. Für die Diffusions- und Reaktionsexperimente werden Kristalle der in Tab.5 angegebenen Zusammensetzungen verwendet.

	Ag	In	Bi		
PbSe	1.2	¹ 0.35	0.45	at %	<u>Tab. 5</u>
PbTe	1.05	0.4	0.4		

E. Präparation der Proben

1. Polykristalline Proben

Es wird ein rechteckiger Preßling aus einer der beiden Ausgangssubstanzen in eine Matrix des anderen Reaktionspartners eingepreßt (10 to/cm^2) /1/. Dabei wird als Matrix diejenige Substanz gewählt, die sich aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten oder auch aufgrund ihrer Plastizität besser dazu eignet.

Bei den Systemen der doppelten Umsetzung wurde jeweils das Pb-Chalkogenid als Matrix gewählt, bei PbSe/PbTe-Interdiffusion sowohl PbSe wie auch PbTe.

Um den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der zu Reißbildung an der Phasengrenze beitragen kann, weniger wirksam werden zu lassen, wird der innere Preßling sehr klein gehalten, jedoch groß genug, um in Relation zur Breite der Diffusionszonen dem Idealfall eines unendlich ausgedehnten Systems nahezukommen.

2. Kontaktierung von Einkristallen

Bei Einkristallen ist das Hauptproblem eine gute Kontaktierung. Dazu werden die Kristalle mit glatten Flächen in einer Matrix aus einer der beiden Komponenten aufeinandergepreßt. Da ein einfaches Aufeinanderlegen der Kristalle wegen mangelnder Planparallelität der einzelnen Partner oft nicht möglich ist, sind die in Abb. 2 gezeigten Arbeitsgänge nötig.

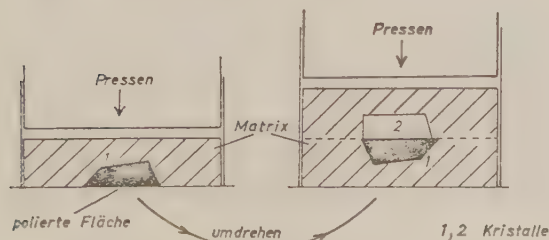


Abb. 2

Zur Herstellung glatter Flächen werden die Kristalle gespalten. Wenn die Spaltflächen nicht völlig eben sind, werden die Kristalle angeschliffen und poliert ($0.25\mu\text{m}$ -Diamantpaste), wozu sie in Kunstharz gebettet und anschließend wieder herausgelöst werden. Zur Beseitigung schädlicher Oxidreste wird die polierte Fläche je nach Substanz mit Mischungen von CH_3COOH , HCl und H_2O_2 behandelt /13/, /17/, und anschließend sorgfältig mit dest. H_2O gereinigt.

Eine Abhängigkeit der Reaktionen vom Preßdruck (variiert von $5\text{--}10\text{ to/cm}^2$), der eine Änderung der Leerstellendichte, der Sprungfrequenz und das Auftreten von Versetzungen bewirken könnte, wurde nicht beobachtet, und auch die Preßzeit zeigte keinen Einfluß. Ebenso wenig ließ sich eine Abhängigkeit der Reaktion von der kristallographischen Richtung der Phasengrenzennormalen im Kristall finden. Aus Reproduzierbarkeitsgründen wurde jedoch stets parallel zu Kristallflächen angeschliffen und konstanter Preßdruck und Preßzeit eingehalten (5 to/cm^2 , 30 sec).

3. Reaktionsdurchführung

Die Tabletten werden für die Temperung unter Vakuum ($\approx 10^{-5}$ Torr) in Glas- bzw. Quarzampullen abgeschmolzen, die zur Verringerung eines eventuellen Temperaturgradienten beim Tempern mit einem Metallröhrchen umgeben werden. Bei den Systemen PbSe/HgTe und PbTe/HgSe wird wegen des hohen Hg-Sublimationsdrucks in der Ampulle ein Argondruck von ≈ 100 Torr eingestellt.

Im Fall von Eigendotierung wird, falls erforderlich, eine Mischung der Überschußkomponente mit polykristallinem Material des jeweiligen dotierten Reaktionspartners beigegeben.

Bei kurzen Temperzeiten wird die Aufheizzeit empirisch korrigiert.

Die Proben werden nach der Reaktion in Kunstharz eingebettet, um beim darauffolgenden Anschliff ein Zerschneiden zu vermeiden. Der Anschliff erfolgt senkrecht zur Phasengrenzfläche, wobei sukzessive Schmirgelpapier, Borcarbid (Körnung 1000) und wenig Diamantschleifpaste ($1\mu\text{m}$, $0.25\mu\text{m}$) verwendet wird. Die so präparierten Proben werden mit dem Auflichtmikroskop* und mit der Mikrosonde⁺ (s.Kap.IV) untersucht.

IV. Messungen mit der Mikrosonde⁺

A. Allgemeines und Meßdaten

Das Prinzip der Mikrosonde beruht auf der Anregung von charakteristischer Röntgenstrahlung durch einen feingebündelten Elektronenstrahl und deren Analyse mit Hilfe von Röntgenspektrometern; dadurch ist es möglich, Probenoberflächen bis herab zu einigen μm^2 qualitativ und quantitativ zu untersuchen.

Als Beschleunigungsspannung für den Elektronenstrahl wird bei allen Messungen 25 kV (Probenstrom $\approx 10^{-7}$ A) gewählt, außer bei den Systemen PbSe/HgTe und PbTe/HgSe, wo wegen der leichten Zerstörbarkeit der Oberflächen mit 20 kV (5×10^{-8} A) gearbeitet wird.

Für die Analyse werden folgende charakteristische Röntgenlinien und Spektrometerkristalle verwendet (Tab.6) :

Element	Se	Te	Cd	Zn	Hg	Pb	Al	Ag	In	Bi
Linie	K_{α}	L_{α}	L_{α}	K_{α}	L_{α}	M_{α}	K_{α}	L_{α}	L_{α}	L_{α}
Ordnung	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
Kristall	LiF	Quarz	Quarz	LiF	LiF	Glimmer	Glimmer	Glimmer	Quarz	LiF

Tab. 6

* Metallux, Leitz

⁺ JXA - 3 A Jeol

Beim hauptsächlich verwendeten Linescanning-Verfahren wird an den beiden Spektrometern die charakteristische Linie je eines der zu untersuchenden Elemente eingestellt und die Probe unter dem ortsfesten Elektronenstrahl hindurchbewegt. Die gemessenen relativen Intensitäten, die dem Massenbruch des Elements proportional sind (Abschn.B.) werden zusammen mit dem durch die Probe zur Erde abfließenden Teil des Elektronenstroms registriert (Probenstrom); dieser liefert aufgrund seiner Abhängigkeit von der mittleren Kernladungszahl der Probe ein zusätzliches Indiz für den Nachweis von Reaktionsschichten.

B. Quantitative Messung

1. Korrektur und Eichung

a) Quasibinäres System

Die gemessene Intensität I_A^i eines Elements A in der Phase i ist in erster Näherung proportional der tatsächlichen Massenkonzentration c_A^i

$$I_A^i = f^i \cdot c_A^i$$

wo f^i ein von der Phase abhängiger Faktor ist /1/:

$$f^i = F_1^i \cdot F_2^i \cdot F_3^i$$

Dabei ist

$$F_1^i = \text{Atomnummernkorrektur}$$

$$F_2^i = \text{Absorptionskorrektur}$$

$$F_3^i = \text{Sekundärfluoreszenz-Korrektur}$$

Zwischen den gemessenen Intensitäten und tatsächlichen Konzentrationen von A in einer Mischphase M und in der Ausgangsphase KA der Reaktion besteht also die Relation:

$$\frac{c_A^M}{c_A^{KA}} = : c_A^{M,KA} = \frac{I_A^M}{I_A^{KA}} \cdot \frac{f_A^M}{f_A^{KA}} = : I_A^{M,KA} \cdot f_A^{M,KA} \quad (26)$$

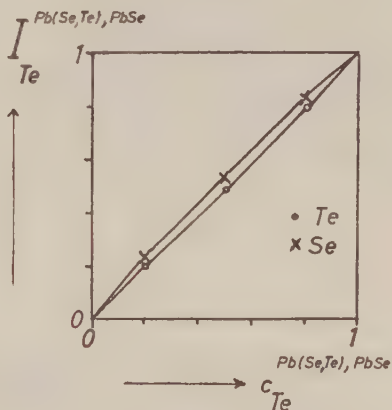
Da i.a. die Berechnung der f_A^i aufgrund fehlender Daten nicht möglich ist, wird der Korrekturfaktor $\phi_A^{M,KA}$ durch Eichmessungen bestimmt. Dazu werden im binären System M die mit der Sonde gemessenen $I_A^{M,KA}$ -Werte gegen die tatsächlichen durch Einwaage festgelegten Werte aufgetragen.

Die Eichkurven für das System Hg(Se,Te) wurden in /4/ bestimmt, bei den Systemen Cd(Se,Te) und Zn(Se,Te) kann man nach /18/ von einer Korrektur absehen, da sich $\phi_A^{M,KA}$ nur wenig von 1 unterscheidet.

Auch für das System Pb(Se,Te) ergeben sich nur geringe Abweichungen (s. Abb. 3), die bei Se und Te entgegengesetzte Wirkungen haben. Bei der Interdiffusion ist daher eine Korrektur nicht nötig, zumal die Abweichungen bei der Mittelung der aus den Se- und Te-Profilen erhaltenen Werte kompensiert werden.

Abb. 3

Relative gemessene Intensitäten aufgetragen gegen die tatsächlichen Konzentrationsverhältnisse im System Pb(Se,Te)



b) Vierkomponentiges System

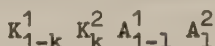
Bei der doppelten Umsetzung sind die Verhältnisse komplizierter, da hier beim Übergang von einer Phase zur anderen die f^i erheblich differieren können.

Geht man von den Ausgangsphasen K^1A^1 und K^2A^2 aus und liegt eine Mischphase M vor, dann ist das Ziel die Be-

stimmung der auf diese Ausgangsphasen bezogenen Massenkonzentrationsverhältnisse

$$\frac{C_{A^i}^{M, K^i A^i}}{C_{A^i}^{M, K^i A^i}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{C_{K^i}^{M, K^i A^i}}{C_{K^i}^{M, K^i A^i}} \quad \text{aus den gemessenen relativen Intensitäten} \quad \frac{I_{A^i}^{M, K^i A^i}}{I_{A^i}^{M, K^i A^i}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{I_{K^i}^{M, K^i A^i}}{I_{K^i}^{M, K^i A^i}} \quad (i=1,2)$$
 (Definition analog zu Gl.(26) S.32)

Die Mischphase M hat das Aussehen



wobei 1, k die Molenbrüche im Anionen- bzw. Kationenteilgitter sind.

Dabei ist entweder $(1-k) \gg k$ Fall 1 (Mischung M_1)
 oder $k \gg (1-k)$ Fall 2 (Mischung M_2) (27)

da die Chalkogenide der verschiedenen Kationen nur geringe Mischbarkeit zeigen.

Vernachlässigt man im Fall 1 bzw. Fall 2 den Einfluß der Komponenten K^2 bzw. K^1 auf die Korrekturfaktoren für die restlichen Komponenten, dann benötigt man nur Korrekturfaktoren

für $M_i, K^i A^i$ ($i=1,2$) für Mischphasen der Art

$$\begin{aligned}
 M_1' &= K^1 A_{1-1}^1 A_1^2 \\
 M_2' &= K^2 A_{1-1}^1 A_1^2
 \end{aligned} \quad (28)$$

Die Bestimmung der Anionenkonzentrationsverhältnisse erfolgt dann aus den gemessenen relativen Intensitäten über die bereits beschriebenen Eichkurven der quasibinären Systeme M_1 ($i=1,2$).

Die Bestimmung von $C_{K^i}^{M_i, K^i A^i}$ erfordert Eichkurven, bei denen die aus den Mischsystemen M_1' mit der Sonde bestimmten relativen Intensitätswerte $I_{K^i}^{M_i, K^i A^i}$ gegen

die tatsächlichen durch Abwiegen festgelegten Konzentra-

tionsverhältnisse $c_{M_i', K^i A^i}$ aufgetragen werden.
Die Eichkurven sind in Abb. 4 angegeben.

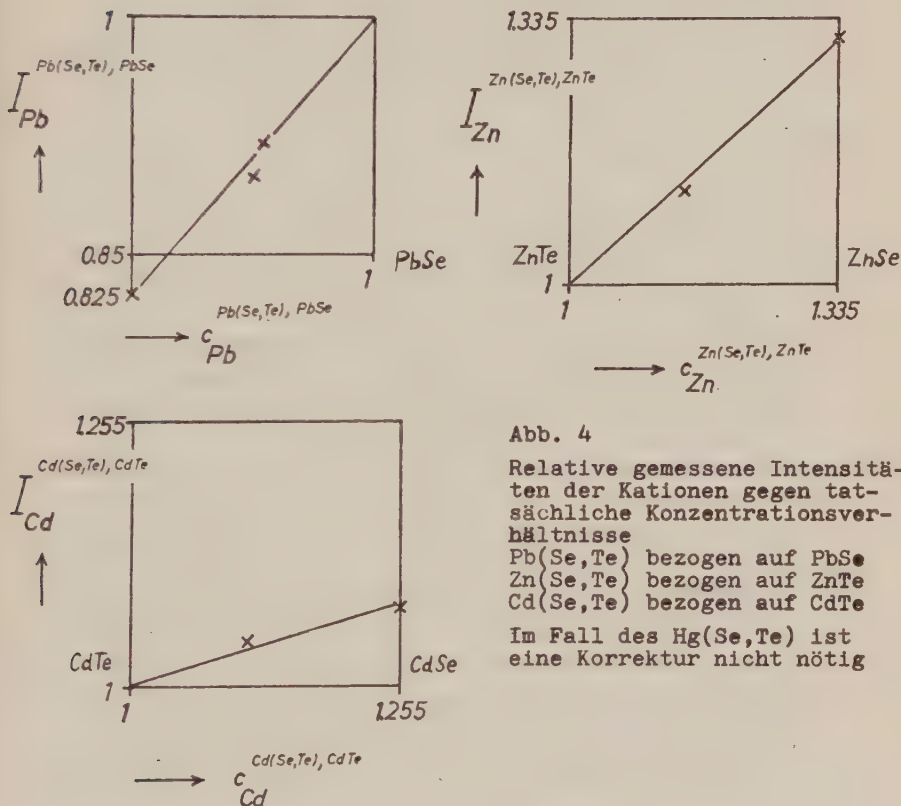


Abb. 4

Relative gemessene Intensitäten der Kationen gegen tatsächliche Konzentrationsverhältnisse

$Pb(Se,Te)$ bezogen auf $PbSe$
 $Zn(Se,Te)$ bezogen auf $ZnTe$
 $Cd(Se,Te)$ bezogen auf $CdTe$

Im Fall des $Hg(Se,Te)$ ist eine Korrektur nicht nötig

In den verbleibenden Fällen, wo

$c_{M_2, K^1 A^1}$ bzw. $c_{M_1, K^2 A^2}$ aus den gemessenen

Werten $I_{M_2, K^1 A^1}$ bzw. $I_{M_1, K^2 A^2}$ zu bestimmen

sind, lassen sich die benötigten f-Werte (s.Gl.26) aus den schon bekannten Werten berechnen, z.B.

$$\begin{aligned}
 C_{A^1}^{M_2, K^1 A^1} &= I_{A^1}^{M_2, K^1 A^1} \cdot f_{A^1}^{M_2', K^1 A^1} = \\
 &= I_{A^1}^{M_2, K^1 A^1} \cdot f_{A^1}^{K^2 A^1, K^1 A^1} \cdot f_{A^1}^{M_2', K^2 A^1} \quad (29)
 \end{aligned}$$

(M_1 definiert in Gl.(27), M_1' definiert in Gl.(28))

α .) Falls $f_{A^1}^{M_2', K^2 A^1} \approx 1$, was in den quasibinären Systemen M_1 nach Abschn. a) häufig der Fall ist, ergibt sich das tatsächliche Konzentrationsverhältnis aus der gemessenen relativen Intensität im Fall 2 (Gl.(27)) durch Multiplikation mit dem Faktor

$$f_{A^1}^{K^2 A^1, K^1 A^1} = I_{A^1}^{K^1 A^1, K^2 A^1} \cdot C_{A^1}^{K^2 A^1, K^1 A^1},$$

der durch Messung von $I_{A^1}^{K^1 A^1, K^2 A^1}$ bestimmt wird.

Analoges gilt für die Bestimmung von $C_{A^2}^{M_1, K^2 A^2}$, wo die gemessene relative Intensität mit dem Faktor $f_{A^2}^{K^1 A^2, K^2 A^2}$ multipliziert werden muß.

Tab. 7 gibt die Korrekturwerte f für die verschiedenen Systeme sowie die gemessenen I-Werte an. Dabei ist $K^1 = \text{Pb}$; $A^1 = \text{Se}$, $A^2 = \text{Te}$ für $K^2 = \text{Zn}, \text{Cd}$;

$A^2 = \text{Se}$, $A^1 = \text{Te}$ für $K^2 = \text{Hg}$;

K^2	$f_{A^1}^{K^2 A^1, K^1 A^1}$	$I_{A^1}^{K^1 A^1, K^2 A^1}$	$f_{A^2}^{K^1 A^2, K^2 A^2}$	$I_{A^2}^{K^2 A^2, K^1 A^2}$
Zn	1.43	0.72	1.48	2.57
Cd	1.23	0.89	1.27	1.78
Hg	1.06	1.04	1.1	1.13

Tab. 7

Die Werte von f in Tab. 7 besagen, die die Se-Intensitäten in ZnSe und CdSe bezogen auf PbSe zu niedrig ausfallen, während dasselbe für die Te-Intensitäten in PbTe bezogen auf ZnTe und CdTe gilt.

Bei $K^2 = \text{Hg}$ sind die Abweichungen gering.

β.) Ist $f_{A'}^{M_2', K^2 A^1} \neq 1$, so läßt sich Gl.(29) in folgender Form schreiben:

$$c_{A'}^{M_2, K^1 A^1} = \left(I_{A'}^{M_2, K^1 A^1} \cdot I_{A'}^{K^1 A^1, K^2 A^1} \cdot f_{A'}^{M_2', K^2 A^1} \right) \cdot c_{A'}^{K^2 A^1, K^1 A^1} \quad (29a)$$

Der Ausdruck in Klammern beschreibt dabei die Transformation der Werte $I_{A'}^{M_2, K^1 A^1} \cdot I_{A'}^{K^1 A^1, K^2 A^1} = I_{A'}^{M_2, K^2 A^1}$

durch die Eichkurve des quasibinären Systems M_2' .

Beispiel: Ausgangsphasen seien PbSe und ZnTe; um das Selenkonzentrationsverhältnis in der Mischphase Zn(Se,Te) bezogen auf PbSe zu erhalten, wird das ge-

messene Intensitätsverhältnis $\frac{I_{Se}^{Zn(Se,Te)}}{I_{Se}^{PbSe}} = I_{Se}^{Zn(Se,Te), PbSe}$

mit dem Wert $I_{Se}^{PbSe, ZnSe}$ der in Tab. 7 angegeben ist, multipliziert; der so erhaltene Wert wird über die Eichkurve des quasibinären Systems Zn(Se,Te) transformiert und der daraus erhaltene Wert mit

$$c_{Se}^{ZnSe, PbSe} = \frac{c_{Se}^{ZnSe}}{c_{Se}^{PbSe}} \quad \text{multipliziert.}$$

Da jedoch der Faktor $f_{A'}^{M_2', K^2 A^1}$ meist nur wenig von 1 abweicht, kann der Fall β.) vernachlässigt werden, so daß sich hier auch eine eigene Eichkurve von I gegen c erübrigt. Im Beispiel würde dies bedeuten, daß der

gemessene relative Wert $I_{Se}^{Zn(Se,Te), PbSe}$ mit dem Faktor

$f_{Se}^{ZnSe, PbSe}$ aus Tab. 7 zu multiplizieren ist, um das tatsächliche Verhältnis der Massenkonzentrationen zu erhalten.

2. Bestimmung der konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten aus den gemessenen Konzentrationsprofilen im quasibinären System

Es gilt nach Gl.(8) für die Anionendiffusion

$$J_{A^1} = - J_{A^2} = - D^c \cdot f \cdot \frac{\partial c_{A^1}}{\partial z} ,$$

woraus sich unter Vernachlässigung von Dichteänderungen das 2. Fick'sche Gesetz ergibt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D^c \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \right) . \quad (30)$$

Nach Einführung der neuen Variablen $\eta = z \cdot t^{-\frac{1}{2}}$ (Boltzmann) sind die Anfangsbedingungen nach Normierung gegeben zu:

$$\begin{aligned} c &= 1 & \text{für } \eta &= -\infty \\ c &= 0 & \text{für } \eta &= +\infty \end{aligned} ;$$

für die Randbedingungen gilt: $\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{c=1} = 0$, $\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{c=0} = 0$.

Die Auswertung erfolgt nach einer von Broeder /19/ angegebenen Variation des Boltzmann-Matano-Verfahrens, bei der nicht über die Konzentrationskoordinate c , sondern über die Ortskoordinate z integriert wird, was den Vorteil geringeren Rechenaufwands und leichterer Interpolation der Stützwerte hat.

Dabei wird vorausgesetzt, daß die Anzahl der Gitterpunkte pro Volumen konstant bleibt. Hängen die partiellen Molvolumina von der Konzentration ab, müßte Gl.(30) modifiziert werden zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} - v_v \cdot c \right) , \quad (30a)$$

wo V_v die Geschwindigkeit der "volumenbezogenen" Referenzebene bezüglich eines festen Bezugssystems (z.B.

Kante der Probe) ist /20/.

Der Einfluß dieses Effekts läßt sich jedoch auf andere Weise abschätzen, wenn man von der nach Gl.(17) geltenden quadratischen Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Gitterkonstanten ausgeht. Damit hat man für das System PbSe/PbTe mit Gitterkonstanten von 6.147 Å und 6.45 Å einen relativen Fehler von

$$\Delta D/D \approx \Delta a_0^2/a_0^2 \approx 4 \%$$

3. Berechnung der Molenbrüche aus den gemessenen Massenkonzentrationen im quasiternären System

Mit den Molmassen M_{K^i} , M_{A^i} für K^i bzw. A^i ($i=1,2$) gilt für die mit der Sonde bestimmten Massenbrüche (s.Abschn. B.1) in der Mischphase $K_{1-k}^1 K_K^2 A_{1-l}^1 A_l^2$:

$$C_{K^2}^{M, K^2 A^2} = \frac{R \cdot (M_{K^2} + M_{A^2})}{N} ; \quad C_{A^2}^{M, K^2 A^2} = \frac{Q \cdot (M_{K^2} + M_{A^2})}{N} \quad (31a)$$

$$C_{K^1}^{M, K^1 A^1} = \frac{(1-k) \cdot (M_{K^1} + M_{A^1})}{N} ; \quad C_{A^1}^{M, K^1 A^1} = \frac{(1-l) \cdot (M_{K^1} + M_{A^1})}{N} \quad (31b)$$

$$\text{mit } N = (1-k) M_{K^1} + k M_{K^2} + (1-l) M_{A^1} + l M_{A^2} .$$

Die Werte l, k lassen sich aus den Gleichungen (31a) bzw. (31b) d.h. den Konzentrationswerten jeweils eines Anion-Kation-Paares berechnen, wobei zur Mittelwertbildung noch das andere Paar herangezogen wird.

Zur Auswertung wurde ein Computer-Programm aufgestellt, das die gemittelten l -, k -Werte an beliebig vielen Stützstellen des Reaktionsprofils aus den nach Abschn. B.1 korrigierten gemessenen Intensitäten berechnet.

C. Diskussion des Auflösungsvermögens der Sonde

Nimmt man an, daß sich der Einfluß der zeitlichen Trägheit von Detektor- und Verstärkersystem bei den hier verwendeten Probengeschwindigkeiten durch Wahl einer genügend kleinen Zeitkonstante eliminieren läßt, so wird das Auflösungsvermögen der Sonde im wesentlichen durch die geometrischen Eigenschaften des Elektronenstrahls begrenzt.

Hier ist zunächst die effektive Ausdehnung des Strahls zu nennen, d.h. die Dimension des tatsächlich zur Röntgenemission beitragenden Gebiets, die ein Vielfaches des wirklichen Elektronenstrahldurchmessers (der bei guter Fokussierung $\sim 1\mu\text{m}$ annimmt) betragen kann $/21/$. Ein weiterer Faktor ist die relative Intensitätsverteilung innerhalb des "effektiven" Strahls.

Zur quantitativen Erfassung des Einflusses dieser beiden Eigenschaften auf die Auflösung von Reaktionsprofilen wird angenommen, daß der Strahl kreisförmig ist und daß die relative Intensität innerhalb des Strahls rotationssymmetrische Verteilung $f(r)$ hat. Der Strahl bewege sich in Pfeilrichtung (Abb.5).

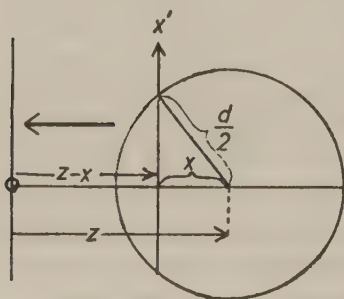


Abb. 5

Dabei ist angenommen, daß sich die Elementkonzentration $c(z)$ senkrecht zur Bewegungsrichtung nicht ändert, was für die untersuchten Reaktionszonen i.a. zutrifft.

Unter der Annahme, daß die von einem Punkt ausgesandte Röntgenintensität der auftreffenden Elektronenintensität und der Elementkonzentration in diesem Punkt proportional ist, ergibt sich die gesamte von dem an der Stelle z (Mittelpunkt des Strahls) befindlichen Strahl ausgesandte Röntgenintensität nach Aufsummation über die Beiträge der Segmente an den Stellen $(z - x)$ zu:

$$I(c(z)) \sim \int_{z-\frac{d}{2}}^{z+\frac{d}{2}} \int_0^{\sqrt{(\frac{d}{2})^2 - x^2}} c(z-x) \cdot \frac{1}{\sqrt{x^2 + x'^2}} dx dx' \quad (32a)$$

d = Durchmesser des Strahls

Der ursprüngliche Konzentrationsverlauf $c(z)$ wird also durch Faltung mit dem Elektronenstrahl übergeführt in $I(c(z))$.

Für die numerische Weiterbehandlung wird zur Vereinfachung angenommen, daß $f(r) \approx 1$ ist, was sicher keine große Abweichung darstellt.

Für die Berechnung der sich nun ergebenden Formel

$$I(c(z)) \sim \int_{z-\frac{d}{2}}^{z+\frac{d}{2}} \sqrt{(\frac{d}{2})^2 - x^2} c(z-x) dx \quad (32b)$$

wurde ein Computer-Programm aufgestellt, das die Faltung beliebiger Profile $c(z)$ erlaubt. Abb.6a

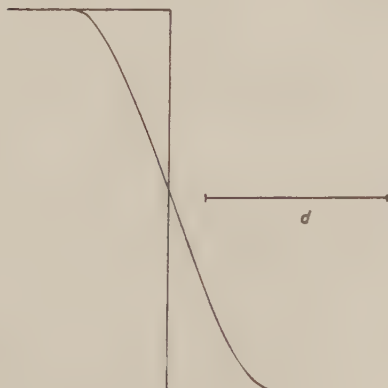


Abb.6a

Faltung eines Konzentrationsprofils

zeigt die Faltung eines reinen Konzentrationssprunges zwischen zwei verschiedenen Phasen; dabei ist der Strahldurchmesser d eingezeichnet.

Abb.6b zeigt die Wirkung des Strahls auf einen kontinuierlichen Konzentrationsverlauf der Breite B , wie er in grober Näherung bei der Interdiffusion gegeben ist (Randwerte ausgenommen).

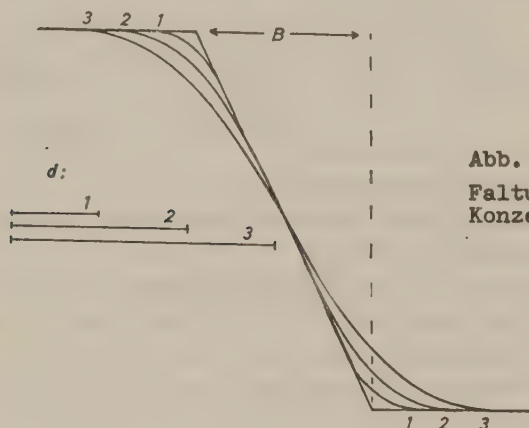


Abb. 6 b

Faltung eines linearen Konzentrationsverlaufs

Bei $d = B/2$ treten Abweichungen vom Konzentrationsgradienten in den Bereichen $c = 0 - 0.1$ bzw. $0.9 - 1$ auf, bei $d = B$ im Bereich $c = 0 - 0.3$ bzw. $0.7 - 1$, während sich bei $d = \frac{3}{2} B$ bereits Abweichungen im gesamten Konzentrationsbereich zeigen.

In den genannten Bereichen wird also die Berechnung des Diffusionskoeffizienten fehlerhaft sein, wobei die Größe des Fehlers nach den Rändern zu ansteigt.

Abb.6c zeigt die Faltung einer Stufenfunktion $c(z)$, wie sie bei der doppelten Umsetzung mit Ausscheidung von Produktphasen vorkommt (Breite $2B$). Im Fall $d = B$ wird die ursprüngliche Intensität im Peak zu 99.5 %

noch erreicht, während bei $d = 1.5 B$ die Peakhöhe nur noch $\approx 78 \%$ und im Fall $d = 2B$ nur noch $\approx 61 \%$ des ursprünglichen Wertes annimmt. Der Wert $d = 3B$ liefert nur noch eine Andeutung der ursprünglichen Stufenfunktion.

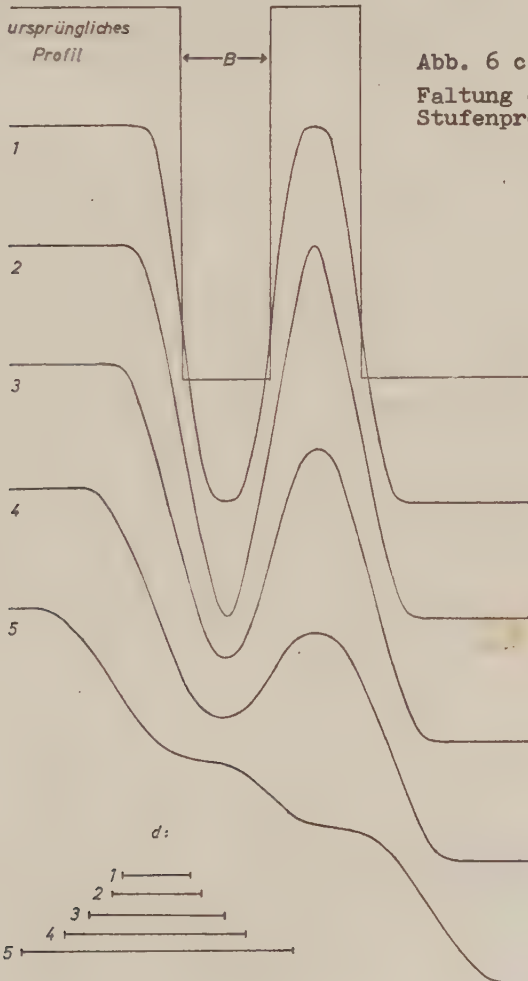
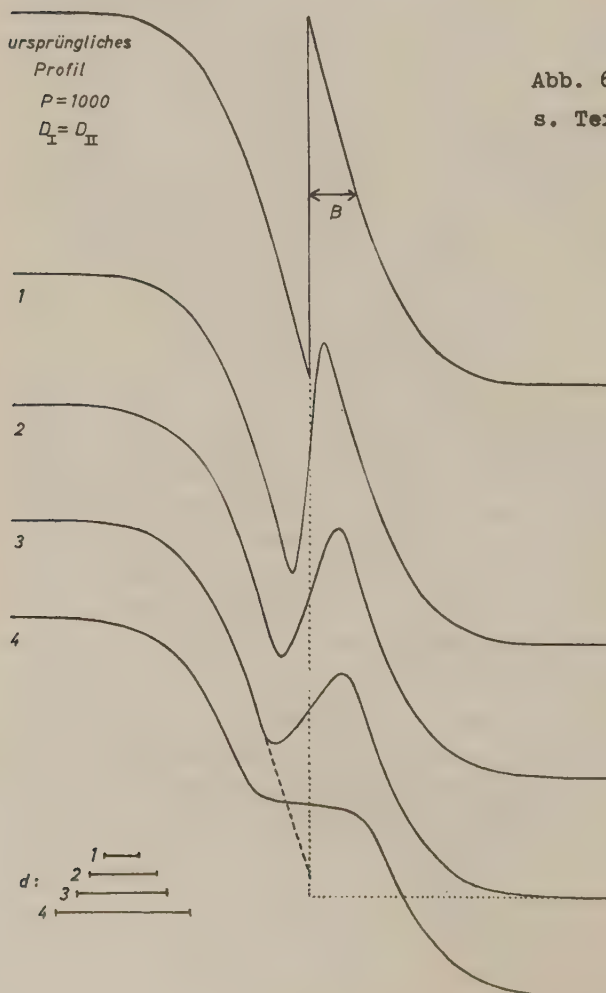


Abb. 6 c
Faltung eines
Stufenprofils

In Abb.6d ist ein Konzentrationsverlauf für den Fall von doppelter Umsetzung bei reiner Anionendiffusion gefaltet, welcher der Gleichung (14), S.10 gehorcht ($P_0 = 1000$, $D_I = D_{II}$); dabei erkennt man, daß die lineare Extrapolation des Kurvenverlaufs bis zur Phasengrenze die tatsächlichen Werte bis zu relativ großen d/B -Werten gut wiedergibt (B = Halbwertsbreite einer Diffusionsschicht); so erhält man noch im Fall 3, wo $d = 1.5 B$ ist, einen extrapolierten Wert von $c = 0.05$ gegenüber dem Ausgangswert 0.031.



Für P folgt ein Wert von 360 gegenüber 1000, woraus sich für ΔG ein Fehler von $(\ln P_0 - \ln P)/\ln P_0 \approx 14.5 \%$ ergibt, der noch gering ist. Die Extrapolation ist also zur Bestimmung der Randkonzentrationen geeignet, solange die gemessenen Profile noch eine ausgeprägte Konzentrationsänderung zeigen.

Im Fall 4 in Abb.6d, wo $d \approx 2.5 B$ ist, wird der Konzentrationsprung nicht mehr aufgelöst.

V. Bestimmung des Ladungsträgervorzeichens von Einkristallen

Da das Leitfähigkeitsverhalten von Kristallen wesentlich von der Dotierung und von der Art der Defekte abhängt, ist die Kenntnis des Ladungsträgervorzeichens wichtig. Zu dessen Bestimmung wird das gegenüber den Hall-Messungen wesentlich einfachere "Thermo-probe"-Verfahren verwendet, das auf dem Prinzip des Seebeck-Effekts beruht. Dabei wird das Vorzeichen der Thermospannung gemessen*, die zwischen einem am Kristall angebrachten kalten Kontakt und einer auf ca. 250°C erhitzten in Kontakt gebrachten Spitze entsteht (Abb.7). n-Leitung bewirkt eine negative, p-Leitung eine positive Spannung.

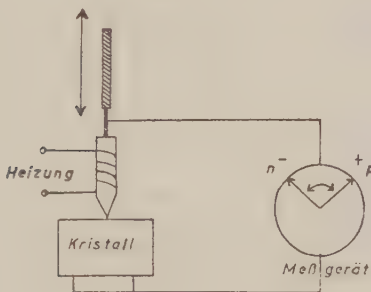


Abb. 7
Bestimmung des
Ladungsträger-
vorzeichens

* Keithley-610c-solid state-electrometer

VI. Interdiffusion im System PbSe/PbTe

Für die Untersuchung der bei den doppelten Umsetzungen auftretenden Mischphasen ist es wichtig, das Diffusionsverhalten in den quasibinären Einzelsystemen CdSe/CdTe, ZnSe/ZnTe, HgSe/HgTe und PbSe/PbTe zu kennen.

Die drei erstgenannten Systeme wurden ohne Fremddotierung in /18/ und /4/ untersucht, während am PbSe/PbTe-System keine Messungen vorlagen.

PbSe/PbTe zeigt nach Literaturangaben vollständige Mischbarkeit, die Reaktionspartner sind vom kubisch-flächenzentrierten NaCl-Typ. Es werden Versuche durchgeführt mit Einkristallen und polykristallinen Preßlingen bei der Zusammensetzung des minimalen Dampfdrucks (= quasistöchiometrische Zusammensetzung).

Weiter wird die Wirkung von Eigen- und Fremddotierung auf das Diffusionsverhalten untersucht.

A. System PbSe/PbTe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung

1. Ergebnisse bei Einkristallen

Versuche mit Einkristallen der Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks (Züchtung und Präparation s.Kap.III) werden im Temperaturbereich 500 - 800°C durchgeführt. Die Bestimmung der Interdiffusionskoeffizienten von Se und Te aus den gemessenen Intensitätswerten erfolgt nach dem Broeder-Verfahren (s.Kap.IV,2), wobei die Mittelwerte aus verschiedenen Messungen gebildet werden. Tab.8 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von D für verschiedene Temperaturen. Man erkennt, daß der Diffusionskoeffizient generell mit steigendem PbTe-Gehalt des Mischkristalls zunimmt (s.auch Abb.8).

T °C	Diffusionskoeffizient									
	c_{PbTe}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	D $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$			
500	2.9 $\pm$ 1	3.2 $\pm$ 1	3.9	4.9	6.0 $\pm$ 1.5	7.0	8.5	10.5 $\pm$ 3	13.5 $\pm$ 4.5	$\times 10^{-14}$
550	1.05 $\pm$ 0.5	1.3 $\pm$ 0.3	1.5	1.7	2.15 $\pm$ 0.4	2.6	3.3	4.7 $\pm$ 1	6.0 $\pm$ 2.5	$\times 10^{-13}$
605	2.4 $\pm$ 0.8	3.2 $\pm$ 0.8	3.7	4.2	4.6 $\pm$ 1	5.6	7.3	8.5 $\pm$ 2.5	10.5 $\pm$ 3	$\times 10^{-13}$
650	7.5 $\pm$ 2.5	10.0 $\pm$ 2.5	12.5	14.5	16.5 $\pm$ 3	19.0	25.0	36.0 $\pm$ 10	54.0 $\pm$ 20	$\times 10^{-13}$
700	1.55 $\pm$ 0.6	1.8 $\pm$ 0.5	2.15	2.4	2.95 $\pm$ 0.5	3.6	4.45	6.0 $\pm$ 1.5	8.0 $\pm$ 2.5	$\times 10^{-12}$
750	3.3 $\pm$ 1	4.0 $\pm$ 1	4.5	5.0	5.8 $\pm$ 1.2	6.6	8.0	10.0 $\pm$ 3	13.0 $\pm$ 3.5	$\times 10^{-12}$
795	1.2 $\pm$ 0.4	1.35 $\pm$ 0.4	1.5	1.65	1.8 $\pm$ 0.3	1.95	2.15	2.4 $\pm$ 0.8	2.65 $\pm$ 0.9	$\times 10^{-11}$

Tab. 8 : Diffusionskoeffizienten im System PbSe/PbTe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur und der PbTe-Massenkonzentration

c_{PbTe}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\Delta Q \left[\frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}} \right]$	34	33.4	32.7	32.4	32.1 ± 1.5	31.6	31.4	31.2	29.9
$10^5 \cdot D_0 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$	8.8	7.7	6.5	5.5	5.6 ± 7.5	5.1	5.8	6.3	4.3
$\Delta S \left[\frac{\text{cal}}{\text{grad Mol}} \right]$	- 8.7	- 9	- 9.3	- 9.65	- 9.6 ± 2	- 9.85	- 9.6	- 9.4	- 10

Tab. 9 : Werte von ΔQ , D_0 und ΔS für die Diffusion im System PbSe/PbTe (quasistöch.) im Temperaturbereich 500° - 800°C

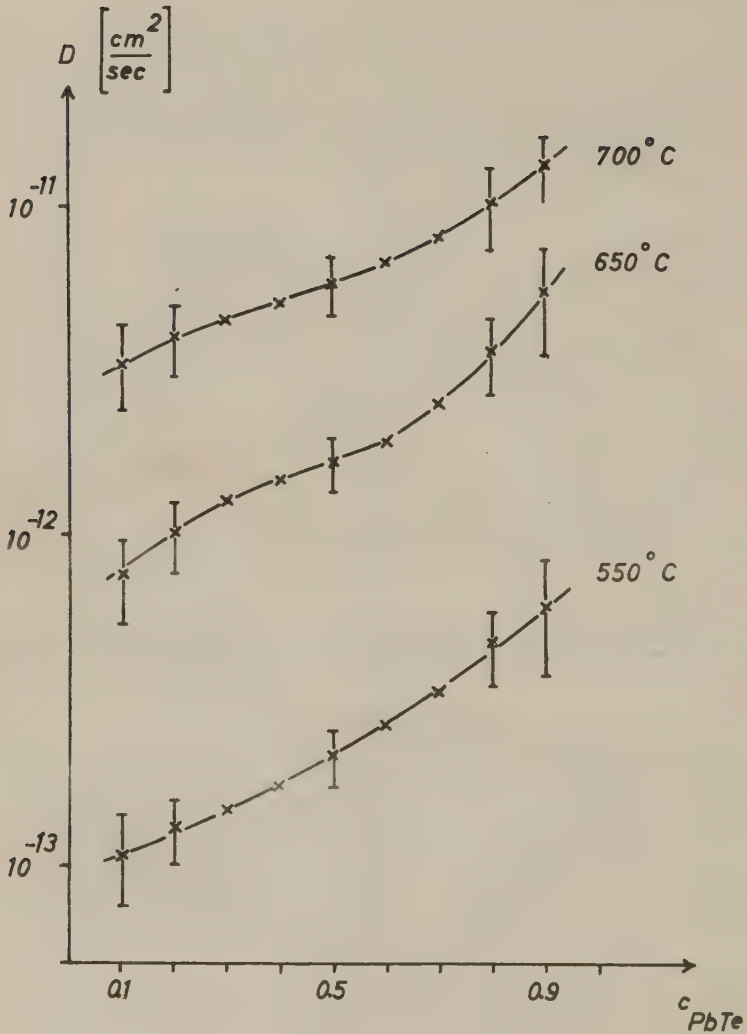


Abb. 8

Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System Pb(Se,Te) der quasistöchiometrischen Zusammensetzung

Da D nach der Gleichung (s. Kap.II)

$$D = D_0 \cdot \exp \left(- \frac{\Delta Q}{RT} \right)$$

von der Temperatur abhängt, lassen sich ΔQ und D_0 aus den Arrhenius-Geraden, die man erhält, wenn man $\log D$ gegen $\frac{1}{T}$ aufträgt, bestimmen (s. Abb.9).

In Tab. 9 sind die Werte von ΔQ , D_0 und die nach Gl.(17c) mit $\nu = 10^{12} \text{ sec}^{-1}$, $a_0 \approx 6,3 \text{ \AA}$, $g \approx 1$ berechneten ΔS -Werte bei verschiedenen PbTe-Massenkonzentrationen angegeben.

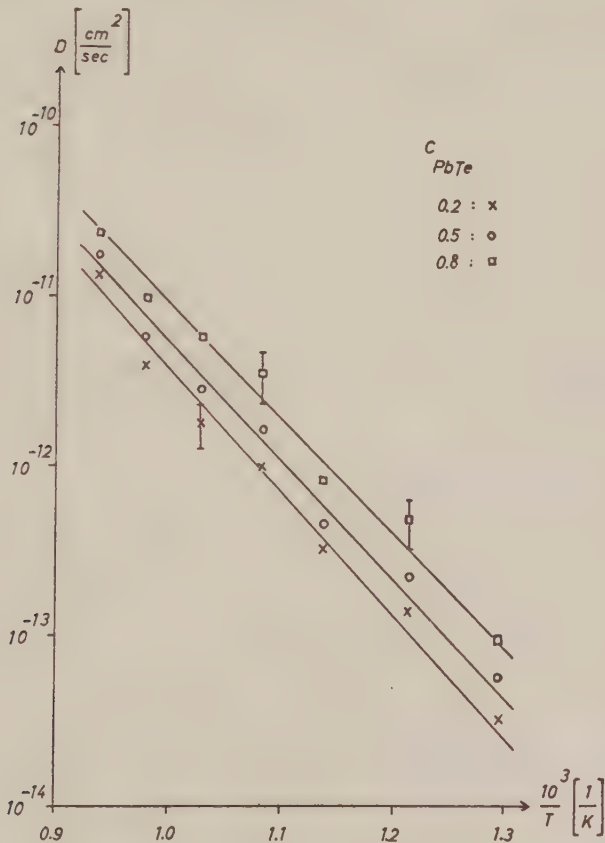


Abb. 9

Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System Pb(Se,Te) der quasistöchiometrischen Zusammensetzung

In Abb.10 ist die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der PbTe-Massenkonzentration aufgetragen. Man erkennt eine geringfügige, an den Rändern stärker werdende Abnahme von ΔQ beim Übergang von PbSe zu PbTe.

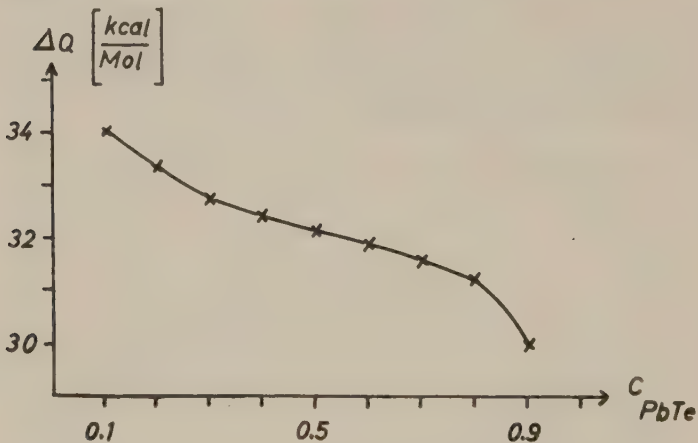


Abb. 10

Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Diffusion im System Pb(Se,Te) der quasistöchiometrischen Zusammensetzung

2. Fehlerbetrachtung

Die Diffusionskoeffizienten weisen mittlere relative Fehler von ca. 15 - 50 % auf. Die Größe der relativen Fehler ist am Rande des Mischbereichs größer als in der Mitte. Dies liegt daran, daß

- 1) das Auflösungsvermögen der Sonde am Rande besonders bei starker Änderung des Konzentrationsgradienten eine größere Rolle spielen kann (s.Kap.IV C)
- 2) das Auswertverfahren auf kleine Unregelmäßigkeiten am Rande wesentlich stärker anspricht, als in der Mitte des Profils.

Den Fehler von ΔQ kann man abschätzen, wenn man von der aus der Ausgleichsrechnung für den Größtfehler von ΔQ sich ergebenden Beziehung ausgeht:

$$\delta(\Delta Q) = \frac{1}{\left(n \cdot \sum_i \left(\frac{1}{T_i}\right)^2 - \sum_i \frac{1}{T_i} \cdot \sum_i \frac{1}{T_i}\right)} \sum_i \left(\left(n \cdot \frac{1}{T_i} - \sum_j \frac{1}{T_j} \right) \ln \left(1 + \frac{\delta D_i}{D_i} \right) \right), \quad (33)$$

wo D_i die Diffusionskoeffizienten bei den Temperaturen T_i und $\delta D_i / D_i$ die relativen Fehler von D_i sind. ($i=1, \dots, n$)

In dem zur Vereinfachung gewählten Fall von zwei Meßpunkten, die an den beiden Rändern des Meßintervalls liegen mögen, erhält man nach Gl.(33) bei gegenläufiger Abweichung von den D_i , d.h. bei Verwendung von $D_1 + \delta D_1$ und $D_2 - \delta D_2$ ($\delta D_1 > 0$) einen maximalen relativen Fehler von

$$\frac{\delta \Delta Q}{\Delta Q} = \frac{\ln \left(\left(1 + \frac{\delta D_1}{D_1} \right) / \left(1 - \frac{\delta D_2}{D_2} \right) \right)}{\ln D_1 / D_2}.$$

Dieser Wert wird, wie aus Gl.(33) abzuleiten ist, bei Hinzunahme weiterer dazwischenliegender Meßpunkte D_i nicht überschritten, wenn deren Streuung $\frac{\delta D_i}{D_i}$ in der Größe von $\frac{\delta D_1}{D_1} \approx \frac{\delta D_2}{D_2}$ liegt.

Man erhält z.B. bei einem mittleren Fehler von D_i von $\approx 30\%$ bei Erstreckung des D-Intervalls über 3-Zehnerpotenzen einen relativen Größtfehler von $\approx 8\%$ für ΔQ ; für den niedriger liegenden mittleren Fehler erwartet man also einen Betrag von einigen %. Die in der Tabelle angegebenen Fehler sind zeichnerisch dem Diagramm entnommen.

B. Reaktion an polykristallinen Preßlingen

1. Ergebnisse

Um den Einfluß der Korngrenzendiffusion zu untersuchen, werden polykristalline Preßlinge der quasistöchiometrischen Zusammensetzung zur Reaktion gebracht. Dabei zeigt sich im unteren Temperaturbereich (490° - 590°C) eine relativ deutliche Erhöhung des Diffusionskoeffizienten gegenüber dem Einkristallsystem (s.Tab.10).

Die Abhängigkeit von D von der Konzentration zeigt hier einen symmetrischen Verlauf (s.Abb.11), während

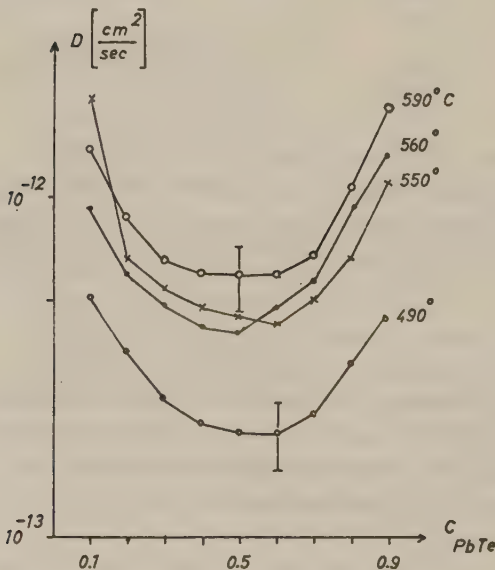


Abb. 11

Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im polykristallinen System $\text{Pb}(\text{Se}, \text{Te})$ der quasistöchiometrischen Zusammensetzung

bei den Temperaturen 690°C und 770°C (s.Tab.10) der typisch unsymmetrische Verlauf beobachtet wird, wie er bei Einkristallen auftritt (s.Abschn.A), wobei die Werte von D mit dem Einkristallsystem gut übereinstimmen.

Daraus läßt sich auf das Vorherrschen von Korngrenzendiffusion im unteren Temperaturbereich schließen; bei den hohen Temperaturen überwiegt dagegen bereits die Volumendiffusion.

Aus dem Arrheniusdiagramm (Abb.12) ergibt sich bei den tieferen Temperaturen eine deutliche Erniedrigung der Werte von ΔQ im Vergleich zum Einkristallsystem (s.Tab.11).

Im Diagramm 12 sind zum Vergleich die Arrhenius-Geraden dieses Systems gestrichelt eingezeichnet. Die Schnittpunkte mit den Geraden des polykristallinen Systems geben die ungefähren Temperaturen an, oberhalb derer der Einfluß der Korngrenzendiffusion verschwindet.

T°C	Diffusionskoeff.							
	C _{PbTe}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
490	5.0 ^{±1.5}	3.6 ^{±1}	2.6	2.4	2.1 ^{±0.5}	2.0	2.3	3.3 ^{±1}
550	19.5 ^{±7}	6.8 ^{±2}	5.4	4.8	4.5 ^{±1}	4.3	5	6.8 ^{±2}
560	9.2 ^{±3.5}	6.0 ^{±2}	4.9	4.2	4.0 ^{±1}	4.8	5.7	9.5 ^{±2.5}
590	13.9 ^{±5}	9.0 ^{±2.5}	6.5	6.0	6.0 ^{±1.5}	6.0	6.9	11.0 ^{±3}
690	2.0 ^{±0.8}	2.2 ^{±0.8}	2.5	2.7	2.9 ^{±0.5}	3.2	3.8	6.5 ^{±1.5}
770	10.0 ^{±3.5}	11.0 ^{±3}	12.8	14.8	16.7 ^{±3.5}	18.4	20.3	22.5 ^{±5}
								25.0 ^{±8}

Tab. 10 : Diffusionskoeffizienten im polykristallinen System PbSe/PbTe der quasistochiometrischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur und der PbTe-Massenkonzentration

C _{PbTe}	0.2	0.5	0.8
ΔQ [Kcal/Mol]	12.6	14.5 ^{±1}	17.5
$10^9 \cdot D_0$ [cm ² /sec]	1.4	2.9 ^{±2} ₋₁	38.5
ΔS [$\frac{\text{cal}}{\text{grad Mol}}$]	-30.7	-29.2	-24.2

Tab.11 :

Werte von ΔQ , D_0 und ΔS für die Diffusion im polykristallinen System PbSe/PbTe im Temperaturbereich 490° - 590°C

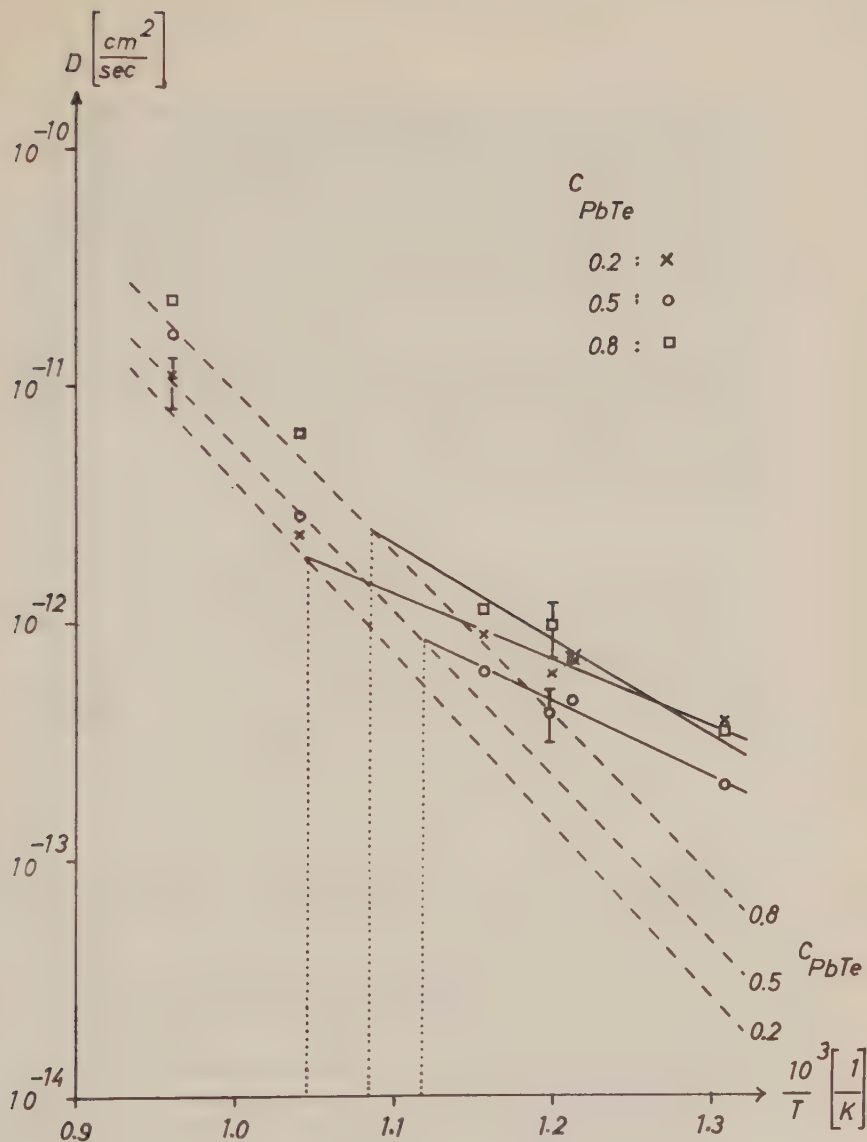


Abb. 12

Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im polykristallinen System Pb(Se,Te) der quasistöchiometrischen Zusammensetzung
gestrichelt: Arrhenius-Geraden für das einkristalline System

2. Diskussion zur Korngrenzendiffusion

- a) Der in Abb.11 ersichtliche niedrigere Wert der Diffusionskoeffizienten in der Mitte des Mischbereichs beruht vermutlich darauf, daß mit der Mischphasenbildung eine Rekristallisation verbunden ist, wodurch die Versetzungs- und Korngrenzendichte verringert wird.
- b) Es wird im allgemeinen angenommen, daß die Volumendiffusion bei Temperaturen $T > \frac{2}{3} T_m$ die Korngrenzendiffusion überwiegt. Aus Abb. 12 ergeben sich für die "Übergangstemperaturen" zur Volumendiffusion folgende angenäherte Werte:

C_{PbTe}	$T [^{\circ}K]$	Übergangstemp.
0.2	955	$= 0.74 T_s \pm 10 \%$
0.5	893	$= 0.73 T_s \pm 10 \%$
0.8	920	$= 0.77 T_s \pm 10 \%$

Tab.12

T_s = Solidustemperatur nach /22/

Berücksichtigt man den hohen Fehler dieser Temperaturwerte, so hat man eine relativ gute Bestätigung der oben erwähnten $\frac{2}{3} T_m$ -Regel.

- c) Der Diffusionskoeffizient D_b für die Diffusion längs der Korngrenzen läßt sich aus den experimentellen Werten nicht direkt bestimmen, da man es stets mit einer Überlagerung gleichzeitiger Volumendiffusion zu tun hat. Die Größe und Wirkung von D_b im Vergleich zum Volumendiffusionskoeffizienten D_v läßt sich jedoch abschätzen.

Unter der Annahme verschiedener einschränkender Bedingungen bezüglich der Geometrie der Korngrenzen, der zeitlichen Konzentrationsverteilung in der Korngrenze und der Diffusionsrichtung in den Körnern liefert die von Whipple /23/ angegebene Größe β ein Maß für den Einfluß der Korngrenzendiffusion:

$$\beta = \frac{D_b \cdot \delta}{2 D_v \sqrt{D_v \cdot t}} \quad .$$

δ = Dicke der Zone hoher Diffusion um die Korngrenze
 t = Temperzeit
 D_b, D_v s. Text

Ein deutlicher Effekt ist erst zu erwarten, wenn $\beta > 1$ ist. Wählt man als t die Zeit, innerhalb der die mittlere Korngröße a von der Volumendiffusion erfaßt wird, $t = a^2 / 4 D_v$, dann erhält man unter der Annahme, daß $\delta \approx 4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ /6/ und $a = 10 \mu\text{m}$, als Bedingung dafür, daß sich die Korngrenzendiffusion auswirkt:

$$\frac{D_b}{D_v} > 2 \cdot 10^4 \quad . \quad (34)$$

Ein phänomenologischer Ansatz für den gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten läßt sich nach /24/ machen, wenn man davon ausgeht, daß man bei Beteiligung von Korngrenzendiffusion eine scheinbare Aktivierungsenergie E_s erhält:

$$D_{\text{eff}} = D_s \cdot e^{-E_s/RT} = D_{\text{ob}} \cdot e^{-E_b/RT} + D_{\text{ov}} \cdot e^{-E_v/RT} \quad .$$

D_{eff} kann auch als Funktion der Defektdichten dargestellt werden:

$$D_{\text{eff}} = D_b^* \cdot \left[\frac{N_b}{N_v} \right] \frac{V_b}{V_{\text{ges}}} + D_v^* \cdot \left[N_v \right] .$$

- $[N_b]$ = Defektdichte im Korngrenzenbereich
 $[N_v]$ = Defektdichte im ungestörten Kristall
 V_b = Volumenanteil der gestörten Kristallbereiche
 V_{ges} = Gesamtvolumen des Kristalls

Für eine Korngröße von $10 \mu\text{m}$ ergibt sich bei einer angenommenen Korngrenzendicke von $\delta \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ein Wert von

$$\frac{V_b}{V_{\text{ges}}} \approx 10^{-4} .$$

Hiermit folgt z.B. aus den Meßwerten von D_{eff} und D_v (Abb.12) für $c_{\text{pTe}} = 0.2$ bei 490°C :

$$D_{\text{eff}} \approx 14 D_v , \text{ d.h. } D_b \approx 13 D_v \cdot \frac{V_{\text{ges}}}{V_b}$$

und damit
$$\frac{D_b}{D_v} \approx 1.3 \cdot 10^5 .$$

Bei 590°C erhält man $D_{\text{eff}} \approx 3 D_v ,$

woraus folgt
$$\frac{D_b}{D_v} \approx 2 \cdot 10^4 .$$

Die Abschätzung (34) ist also annähernd erfüllt.

C. Einfluß der Eigendotierung auf die Diffusion im einkristallinen System

Das Diffusionsverhalten läßt sich durch den Einbau von Defekten beeinflussen, woraus Rückschlüsse auf die Art der Defekte und auch auf die Defektstruktur des undotierten Kristalls möglich sind. Zu diesem Zweck werden Versuche mit Systemen auf der Metall- bzw. Chalkogenseite des Existenzbereichs vorgenommen. (Einstellung des Gleichgewichts und Reaktionsdurchführung s.Kap.III)

Bei Pb-Dotierung werden Messungen im Temperaturbereich $550 - 850^{\circ}\text{C}$ vorgenommen (n-leitende Kristalle), bei Chalkogendotierung zwischen $400 - 650^{\circ}\text{C}$ (p-leitende Kristalle).

Tab.13a, 14a zeigen die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Dotierungen.

Man beobachtet im Pb-dotierten System eine Zunahme von D mit steigendem PbTe-Gehalt, ähnlich wie im undotierten System (s. auch Abb.13).

Bei Chalkogendotierung nimmt hingegen bei tieferen Temperaturen die Diffusion mit zunehmendem PbSe-Gehalt zu, während sich bei 650°C das Verhalten umkehrt (s. auch Abb.14).

Der Vergleich mit dem undotierten System zeigt bei Metalldotierung eine Erniedrigung des Diffusionskoeffizienten, während bei Chalkogendotierung eine starke Erhöhung auftritt (s. z.B. Abb.15).

Aus Tab.13b, 14b ist ersichtlich, daß die Aktivierungsenergien und die D_0 -Werte sich im erstgenannten Fall im Vergleich zum quasistöchiometrischen System erhöhen, im zweiten Fall aber wesentlich kleinere Werte annehmen (vergl. hierzu Tab.9).

T°C	Diffusionskoeff.									
	C _{PbTe}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
550	2.5 ^{±1}	2.9 ^{±1}	3.2	3.6	4.0 ^{±1.2}	5.2	6.3	7.5 ^{±2}	9.9 ^{±4}	× 10 ⁻¹⁴
650	3.3 ^{±1.5}	3.5 ^{±1.5}	3.6	3.8	4.3 ^{±1}	5.0	6.0	7.1 ^{±2}	11 ^{±4}	× 10 ⁻¹³
700	7.8 ^{±2}	8.2 ^{±2}	9.5	10	11 ^{±2}	12.2	13.8	15.5 ^{±4}	18 ^{±6}	× 10 ⁻¹³
750	2.9 ^{±1}	3.1 ^{±0.8}	3.4	3.8	4.2 ^{±0.8}	4.7	5.5	6.5 ^{±1.5}	7.4 ^{±2.5}	× 10 ⁻¹²
770						5.5	6.8	8.0 ^{±2}	9.5 ^{±3}	× 10 ⁻¹²
800	7.3 ^{±2.5}	7.7 ^{±2.5}	8.45	9.2	9.8 ^{±2}	10.5	11.3	12 ^{±3.5}	13 ^{±5}	× 10 ⁻¹²
850	2.7 ^{±0.9}	2.8 ^{±0.9}	3.0	3.1	3.3 ^{±0.6}	3.6	4.0	4.4 ^{±1}	5.0 ^{±2}	× 10 ⁻¹¹

Tab. 13a : Diffusionskoeffizienten im metalldotierten System PbSe/PbTe in Abhängigkeit von der Temperatur und der PbTe-Massenkonzentration

C _{PbTe}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ΔQ [kcal/Mol]	41.8	42.0	40.8	40.8	40.7 ^{±1.5}	40.4	40.1	40.0	38.8
$10^3 \cdot D_0$ [cm ² /sec]	2.4	1.7	1.8	2.05	1.95 ^{±2.5} ₋₁	2.05	2.0	2.1	1.4
ΔS [$\frac{\text{cal}}{\text{grad Mol}}$]	-2.2	-2.9	-2.8	-2.5	-2.6 ^{±1.5}	-2.5	-2.5	-2.4	-3.2

Tab. 13b : Werte von ΔQ , D_0 und ΔS für die Diffusion im metalldotierten System PbSe/PbTe im Temperaturbereich 550° - 800°C

T °C	Diffusionskoeff.									
	c _{PbTe}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
400		9.7 [±] 3.5	7.5 [±] 2.5	6.2	5.2	4.6 [±] 1.2	3.9	3.2	2.8 [±] 1	2.2 [±] 0.5
450		29 ±10	22 ±7	17	13	11 ±2.5	10	9	8 ±2.5	7.5 [±] 2.5
500		33.5 [±] 12	27 ±8	20.5	17'	13.8 [±] 3.5	12	10.7	10.5 [±] 3	11.5 [±] 5
550		41 ±15	35 ±12	29.5	26.5	23.5 [±] 4	21.5	22	23.5 [±] 6	27.5 [±] 10
600		58 ±15	50.5 [±] 15	40.5	36	34 ±7	34.5	38.5	44.5 [±] 10	46.5 [±] 18
650		7.8 [±] 2.5	7.5 [±] 2.5	8.0	9.0	9.5 [±] 2	10.8	12.0	15.0 [±] 4	18.0 [±] 6.5

Tab. 14a : Diffusionskoeffizienten im chalkogendotierten System PbSe/PbTe in Abhängigkeit von der Temperatur und der PbTe-Massenkonzentration

c _{PbTe}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ΔQ [kcal/Mol]	10.8	10.8	10.9	11.0	11.2 [±] 1	11.8	13.1	14.1	16.9
$10^8 \cdot D_0$ [cm ² /sec]	3.7	2.9	2.55	2.15	2.25 [±] 2.5 ₋₁	2.9	6.6	12.0	82
ΔS [$\frac{cal}{grad Mol}$]	-24.2	-24.8	-25	-25.2	-25.2 [±] 2	-24.6	-23.1	-22.0	-18.0

Tab. 14b : Werte von ΔQ , D_0 und ΔS für die Diffusion im chalkogendotierten System PbSe/PbTe im Temperaturbereich 400° - 600°C

Abb. 13, 14

Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System Pb(Se,Te) bei Eigendotierung

Abb. 13

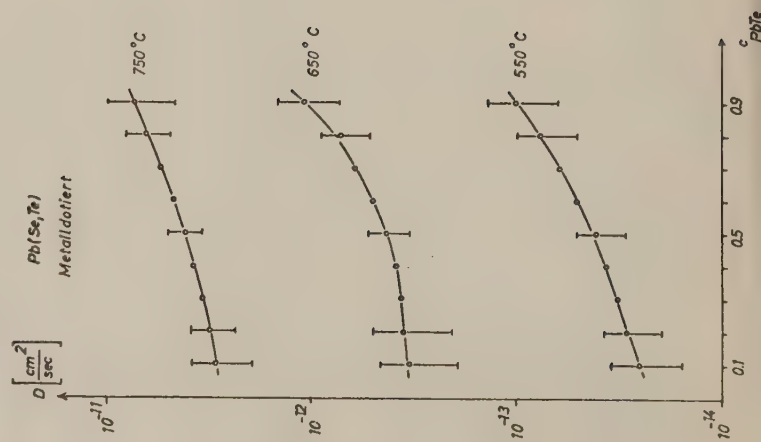
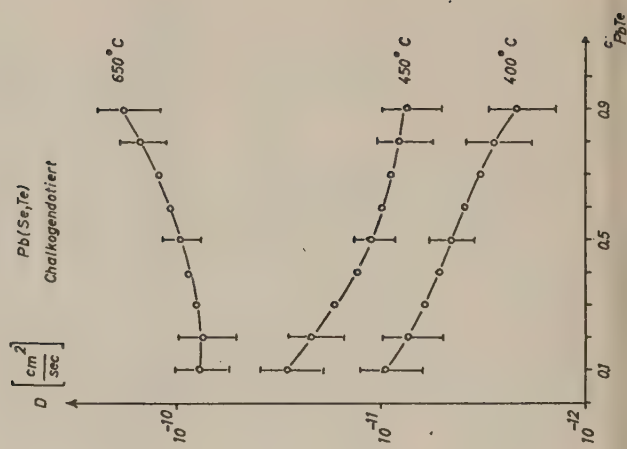


Abb. 14



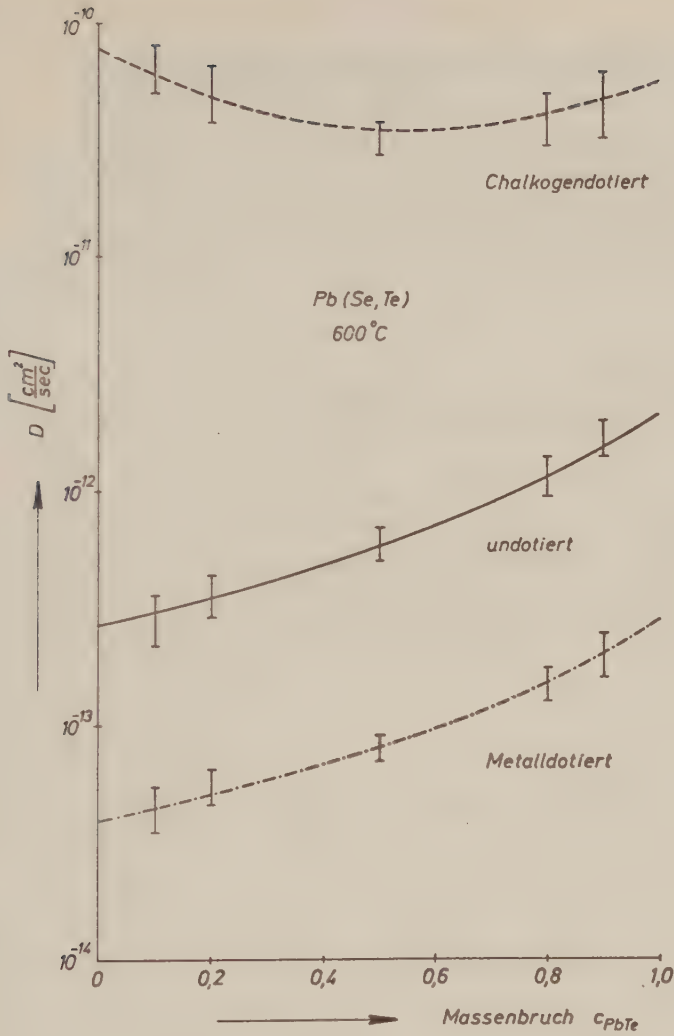


Abb. 15

Diffusionskoeffizienten im System $\text{Pb}(\text{Se}, \text{Te})$
bei 600°C in Abhängigkeit von der Eigendotierung

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Konzentration zeigt im metalledotierten System im Bereich von $c_{\text{PbTe}} = 0.2$ bis $c_{\text{PbTe}} = 0.8$ eine leichte Abnahme von ΔQ um ca. 2.5 % mit stärkerem Effekt an den Rändern; im chalcogendotierten System eine deutliche Zunahme um ca. 30 % (Abb.16a, 16b).

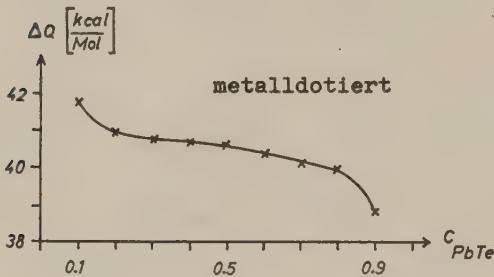


Abb. 16 a

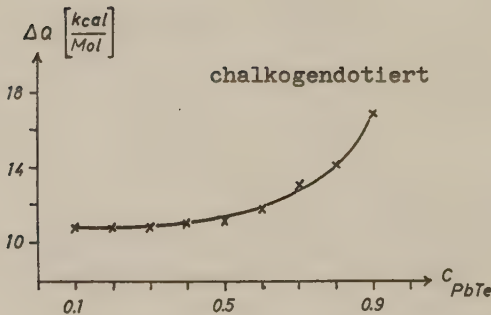


Abb. 16 b

Abb. 16 a, b

Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Diffusion im System Pb(Se,Te) in Abhängigkeit von der Eigendotierung

D. Diskussion der Meßergebnisse

1. Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

- a) Vergleich mit der Theorie im quasistöchiometrischen Fall

Nach der Erweiterung des Ansatzes (20), S. 16 auf quasibinäre Systeme sollte man für D eine Abhängigkeit der Form

$$D \sim e^{-b \cdot \frac{T_s}{T}} \quad (21)$$

erwarten. Dabei ist vorausgesetzt, daß wie bei Metallen $\Delta Q/T_s$ sowie β (s.S. 15) konzentrationsunabhängig sind.

Trägt man $\Delta Q/T_s$ gegen c_{PbTe} auf (Abb.17, T_s aus /22/), so erkennt man im Bereich von $c_{PbTe} = 0.1$ bis 0.8 eine annähernde Konstanz; man erhält für $\Delta Q/T_s$ einen Wert von 26.2 cal/Mol·grad, der verglichen mit dem mittleren an Metallen gemessenen Wert von 34 cal/Mol·grad etwas niedrig liegt.

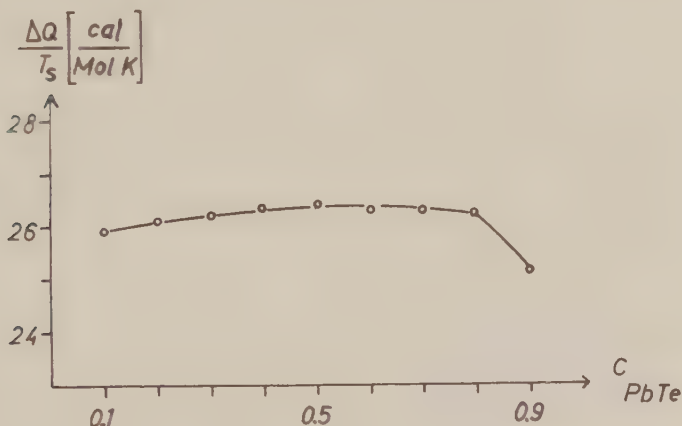


Abb. 17

$\Delta Q/T_s$ in Abhängigkeit von der PbTe-Konzentration im System Pb(Se,Te) der quasistöchiometrischen Zusammensetzung

Trägt man zur Nachprüfung der Annahme (21) $\log D$ gegen die der Konzentration entsprechenden T_s/T -Werte des Systems auf (s. z.B. Abb. 18a, b, c, d) so zeigt sich, daß die Werte für $c_{\text{PbTe}} = 0$ bis $c_{\text{PbTe}} = 0.5$ annähernd auf Geraden liegen, während sie sich bei höheren Konzentrationen nicht linear verhalten.

Wenn man annimmt, daß die in /22/ angegebene Soliduskurve stimmt, so folgt, daß eine einheitliche Darstellung von D in der Form (21) über den ganzen Mischbereich nicht möglich ist.

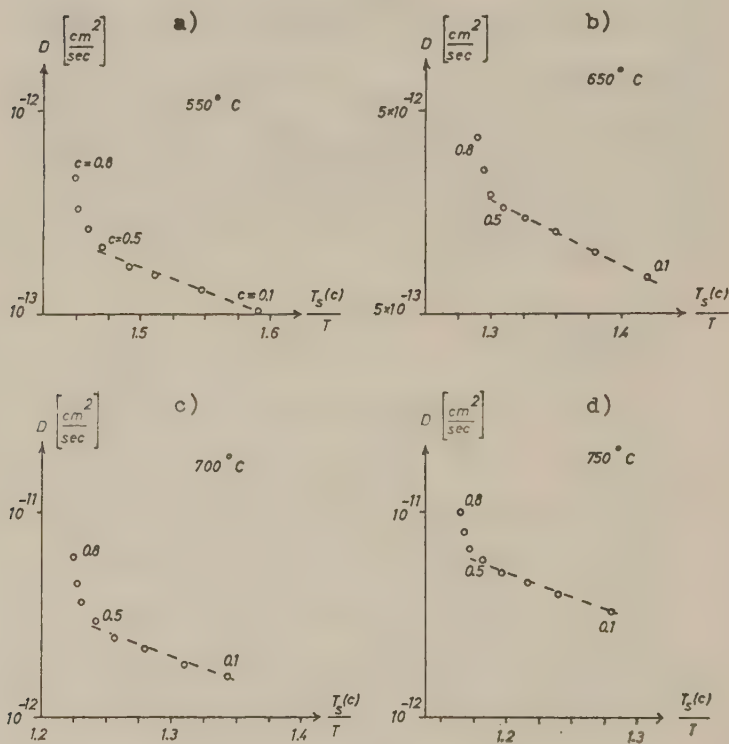


Abb. 18 a, b, c, d

Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von T_s/T im System $\text{Pb}(\text{Se},\text{Te})$ der quasistöchiometrischen Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen

b) Anomales Verhalten bei Chalkogendotierung

Die im Bereich von 450 - 600°C beobachtete Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem PbSe - Gehalt, also gerade in der entgegengesetzten Richtung des undotierten Systems (s. Abb.14), ist auf den Einfluß der Erhöhung der Defektkonzentration durch Dotierung gegenüber den rein thermisch erzeugten ("intrinsic") Defekten zurückzuführen. Daß die Diffusion auf der PbSe-Seite stärker ist, läßt sich unter Berücksichtigung der Beziehung

$$D = D^* \cdot [N] \quad (\text{s.S.17})$$

durch die Annahme erklären, daß die Defektdichte in PbSe(Se-dotiert) größer ist als in PbTe(Te-dotiert).

Dies kann davon herrühren, daß bei PbSe wahrscheinlich der Existenzbereich nach der Chalkogenseite breiter ist als bei PbTe (bei den untersuchten Temperaturen). Die wenigen Literaturwerte /11/, /13/ bestätigen zumindest teilweise diese Annahme (maximale Löslichkeit von Se in PbSe bei 600°C

$1.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-3}$, von Te in PbTe bei 775°C

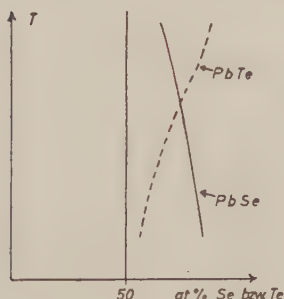
$7.6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$; oberhalb und unterhalb dieser

Temperaturen sind die Löslichkeiten geringer /13/; andererseits hat man nach /11/ bei 500°C annähernd gleiche Löslichkeit von Se in PbSe und Te in PbTe).

Das bei 650°C beobachtete Überwiegen der Diffusion

auf der PbTe-Seite (Abb.14)

liegt vermutlich daran, daß die Existenzbreite von PbTe mit der Temperatur zugenommen hat, während sie bei PbSe schon wieder abgenommen hat. (s. Skizze).



2. Diffusionsmechanismus

Die Betrachtung von Huntington /6/ (s. Kap.II S.13) liefert einen Hinweis auf den Diffusionsmechanismus im quasistöchiometrischen Fall. Dort wird für Leerstellendiffusion $\Delta S > 0$ postuliert, während ein $\Delta S < 0$ für Zwischengitterdiffusion nicht auszuschließen ist. Die negativen ΔS -Werte aus Tab.9 deuten also auf Zwischengitterdiffusion im quasistöchiometrischen Fall hin, was auch durch das Weitere bestätigt wird.

Die beobachtete Zunahme des Diffusionskoeffizienten und die Abnahme von ΔQ beim Übergang vom metalldotierten zum chalkogendotierten System (Tab.13a,b; 14a,b) kann durch Anti-Frenkel-Fehlordnung erklärt werden.

Aufgrund der Gleichgewichtsbedingung

$$[A_i] \cdot [V_A] = K_{AF} \quad (35)$$

läuft bei Chalkogendotierung wegen $[A_i] \gg [V_A]$ die Diffusion hauptsächlich über das Zwischengitter. In den Diffusionskoeffizienten geht dann nur die freie Enthalpie der Wanderung über das Zwischengitter ein, was den beobachteten niedrigen Wert von ΔQ erklärt.

Der Einwand, daß für Zwischengitterdiffusion die Ionenradien der Anionen zu groß seien ($r_{Te^{2-}} = 2.11 \text{ \AA}$, $r_{Se^{2-}} = 1.96 \text{ \AA}$), ist deshalb nicht zutreffend, weil die Pb-Chalkogenide einen kovalenten Bindungsanteil besitzen /11/, und die kovalenten Radien wesentlich kleiner sind ($r_{Te}^{kov} = 1.27 \text{ \AA}$, $r_{Se}^{kov} = 1.07 \text{ \AA}$).

Es besteht zudem eine große Wahrscheinlichkeit für Diffusion über neutrale Zwischengitterdefekte A_i .

Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten beim Übergang von der Chalkogendotierung über die quasistöchiometrische Zusammensetzung zur Bleidotierung läßt sich als Folge der Abnahme der Zwischengitterdefektdichte $[A_i]$ mit steigendem Pb-Gehalt deuten. Der Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen chalkogendotierter Probe einerseits und undotierter Probe andererseits wäre dann als Folge der zusätzlich aufzuwendenden Bildungsenthalpie $\Delta H_{AF}/2$ zu deuten.

Für den stöchiometrischen Fall folgt aus

$$[A_i] \cdot [V_A] = K_{AF}, \text{ da\ss } [A_i] = \sqrt{K_{AF}}.$$

Mit $K_{AF} = K_{AF}^{\circ} \cdot e^{-\Delta H_{AF}/RT}$

und $D = D^* \cdot [N] = D^* \cdot [A_i]$ nach Gl. (24), S. 17

gilt dann für die Aktivierungsenergie ΔQ :

$$-\Delta Q \Big|_{\text{Stoich}} = \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} = \frac{\partial \ln D^*}{\partial (1/T)} + \frac{\partial \ln [A_i]}{\partial (1/T)} \Big|_{\text{Stoich}} = -\frac{\Delta H_m}{R} - \frac{\Delta H_{AF}}{2R}.$$

Nimmt man im Fall der Pb-Dotierung an, da\ss $[V_A]$ sich nur sehr wenig mit der Temperatur ändert, $[V_A] \approx \text{const.}$, so folgt aus $[A_i] = \frac{K_{AF}}{[V_A]}$, da\ss

$$\frac{\partial \ln [A_i]}{\partial (1/T)} \Big|_{\text{Pb-dot.}} = -\frac{\Delta H_{AF}}{R},$$

woraus sich ergibt, da\ss

$$-\Delta Q \Big|_{\text{Pb-dot.}} = \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} = \frac{-\Delta H_m - \Delta H_{AF}}{R}.$$

Dies erklärt das weitere Ansteigen der Aktivierungsenergie bei Pb-Dotierung.

Nach der Beziehung (23), S.17

$$[N] = \frac{D'_0}{D_0}$$

ergibt sich aus den D_0 -Werten im chalkogendotierten und quasistöchiometrischen System (Tab.9, 14b) für die Zwischengitterdefektdichte im chalkogendotierten System bei $c_{\text{PbTe}} = 0.1$ der Wert

$$[A_1] = \frac{D'_0}{D_0} \approx \frac{3.7 \cdot 10^{-8}}{8.8 \cdot 10^{-5}} \approx 4 \cdot 10^{-4}.$$

Aus den Angaben über die Existenzbreite von PbSe /11/, /13/ erhält man unter der Annahme, daß vorwiegend Chalkogenzwischengitterdefekte vorliegen, einen mittleren Wert für $[A_1]$ von $\approx 1 \cdot 10^{-4}$ in PbSe, was eine grobe Übereinstimmung mit dem obigen aus den Diffusionskoeffizienten bestimmten Wert bedeutet.

E. Einfluß der Fremddotierung auf die Diffusion im System PbSe/PbTe

1. Ergebnisse

Die für die Versuche verwendeten quasistöchiometrischen Kristalle weisen folgende Fremdgehalte auf:
 PbSe: ≈ 1.2 at % Ag; ≈ 0.35 at % In; ≈ 0.45 at % Bi;
 PbTe: ≈ 1 at % Ag; ≈ 0.4 at % In; ≈ 0.4 at % Bi.

Obwohl man es bei den fremddotierten Halbleiterlegierungen mit quasiternären Systemen zu tun hat, wird dieser Einfluß nicht berücksichtigt, und auch für die Profilauswertung wird das System als quasibinär betrachtet.

a) In Abb. 19 sind die Diffusionskoeffizienten zweier In-dotierter Systeme bei 500°C mit denen im undotierten System verglichen. Im einen Fall ist PbSe, im anderen Fall PbTe dotiert. Man erkennt jeweils eine deutliche Zunahme des Diffusionskoeffizienten in den dotierten Probenhälften. Daß auch die Diffusion auf den jeweils undotierten Seiten erhöht ist, wird vermutlich durch die mit Punktmessung festgestellte Eindiffusion des leichtbeweglichen In in diesem Bereich verursacht.

In Abb. 20 sind die entsprechenden Werte für Ag-dotierte Proben bei 500°C angegeben. Hier ist ebenfalls eine Zunahme der Diffusion bei Dotierung zu verzeichnen. Der Effekt ist jedoch nicht sehr stark.

b) Es werden weitere Versuche im Temperaturbereich $500 - 700^{\circ}\text{C}$ durchgeführt mit Dotierung beider Reaktionspartner, wobei die Kristalle die oben angegebenen Dotierungen aufweisen.

Tab.15 zeigt die Ergebnisse.

Im Fall der In-Dotierung zeigt der Diffusionskoeffizient bei 700°C in der Mitte des Mischbereiches ein Maximum. Dies ist vermutlich auf eine teilweise in diesem Bereich beobachtete In-Anreicherung zurückzuführen.

Man erkennt bei In-Dotierung eine deutliche Erhöhung des Diffusionskoeffizienten im Vergleich zum undotierten System (vergl. Tab.8). Eine Ermittlung der Aktivierungsenergie erscheint aufgrund der Streuung der Meßpunkte nur im Fall $c_{\text{PbTe}} = 0.2$ sinnvoll und liefert die in Tab.16 angegebenen Werte von ΔQ und D_0 , die beide unter den Werten des undotierten Systems liegen. (Vergl. Tab.9)

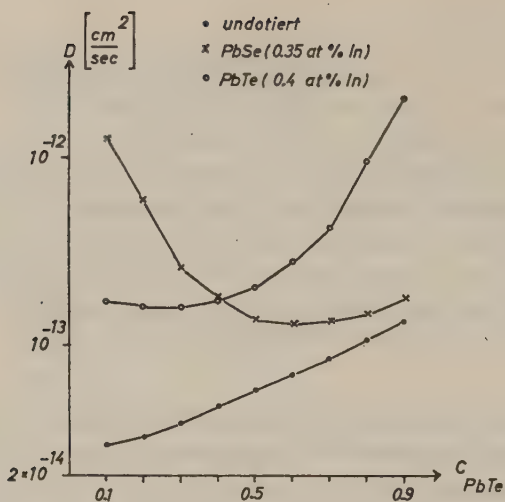


Abb. 19.

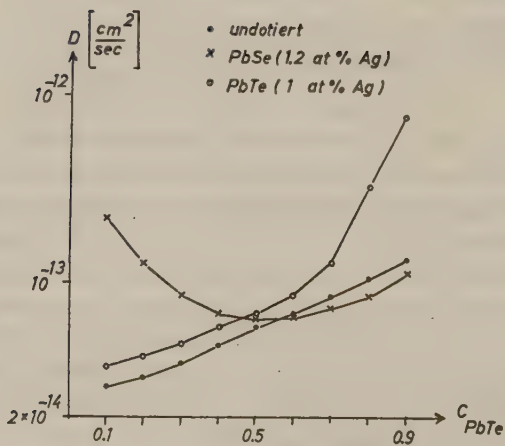


Abb. 20

Abb. 19, 20

Einfluß der Fremddotierung mit In bzw. Ag auf die Diffusion im System $\text{Pb}(\text{Se}, \text{Te})$ bei 500°C

T°C	Diffusionskoeff.							D [cm ² /sec]	
	C _{PbTe}	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	0.8	0.9	
In-dot.		8.8 [±] 3.5	9.1 [±] 3	9.3	10.5 [±] 3	13.5	18	24	24 [±] 9 × 10 ⁻¹³
	500								
	600	2.8 [±] 1.2	3.5 [±] 1.5	5	9.8 [±] 3	10.6	11	14	11.8 [±] 4.5 × 10 ⁻¹²
	700	1.7 [±] 0.8	1.8 [±] 0.8	1.9	4.5 [±] 1.5	3.3	1.4 [±] 0.5		1.2 [±] 0.6 × 10 ⁻¹¹
Bi-dot.		5.7 [±] 2	6 [±] 2	6.3	7.5 [±] 2	12.6	17.3 [±] 6		22.8 [±] 8 × 10 ⁻¹³
	500								
	600	1.3 [±] 0.5	1.4 [±] 0.5	1.5	1.3 [±] 0.6	4.0	6.0 [±] 1.8		8.8 [±] 3 × 10 ⁻¹²
	700	3.0 [±] 1.3	3.8 [±] 1.4	4.4	6.5 [±] 1.5	14	25 [±] 12		39 [±] 15 × 10 ⁻¹²
Ag-dot.		1.25 [±] 0.5	1.5 [±] 0.4	1.85	2.5 [±] 0.8	4.35	5.65 [±] 2		7.15 [±] 3 × 10 ⁻¹³
	500								
	600	4.3 [±] 2	4.5 [±] 1.5	4.75	7.2 [±] 2	13.9	20.5 [±] 6		29.5 [±] 12 × 10 ⁻¹³
	700	2.5 [±] 0.6	2.6 [±] 0.6	2.65	3.3 [±] 0.8	5.25	7.6 [±] 2.5		10.3 [±] 4 × 10 ⁻¹²

Tab. 15 : Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur und der PbTe-Massenkonzentration in den fremddotierten Systemen
PbSe(0.35at% In)/PbTe(0.4at% In),
und PbSe(1.2at% Ag)/PbTe(1at% Ag)

	C _{PbTe}	0.2	0.5	0.8
Bi-dot.	ΔQ [kcal/Mol]	13.3 [±] 2	15.5 [±] 2	20 [±] 3
	10 ⁹ · D ₀ [cm ² /sec]	3.3	18 [±] 30 -10	820
In-dot.	ΔQ [kcal/Mol]	22 [±] [±] 2		
	10 ⁶ · D ₀ [cm ² /sec]	1.6 [±] 3.5 -0.9		

Tab. 16 :

Werte von ΔQ und D₀ für die Diffusion im Bi- bzw. In-dotierten System PbSe/PbTe im Temperaturbereich 500 - 700°C

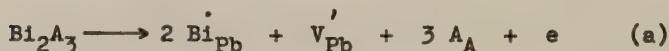
Im Bi-dotierten System zeigt sich ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Diffusion im Vergleich zum undotierten System. Die aus dem Arrhenius-Diagramm ermittelten Werte von ΔQ (Tab.16) liegen für $c_{\text{PbTe}} = 0.2$ und $c_{\text{PbTe}} = 0.5$ im Bereich der bei Chalkogen-Eigendotierung festgestellten Ergebnisse (vergl. Tab.14b).

Durch Ag-Dotierung erreicht man nur bei 500°C eine deutliche Erhöhung der Diffusion, während die Werte bei 600° und 700°C keinen Unterschied zu den Ergebnissen an quasistöchiometrischen Proben zeigen.

2. Diskussion

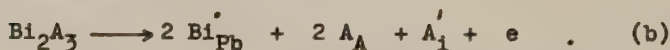
Bei Bi- und In-Dotierung wird n-Leitung festgestellt. Es kommen daher zwei verschiedene Einbaumechanismen für die Fremddefekte in Frage.

Im ersten Fall erfolgt die Schaffung von Pb-Leerstellen nach dem Schema (analoge Formulierung für In):



(A = Anion)

Im anderen Fall werden Anionenzwischengitterdefekte erzeugt nach



Unabhängig vom Einbaumechanismus nimmt wegen

$$[\text{A}_1] = \frac{K_{\text{AF}}}{K_{\text{S}}} \cdot [\text{V}_{\text{K}}]$$
 beim Einbau von Bi die Zahl der Pb-Leerstellen proportional zur Zahl der Zwischengitterdefekte zu.

Da bei Bi- wie bei In-Dotierung eine Erhöhung der Diffusion beobachtet wird, muß man wegen der Ergebnisse des Kapitels D einen überwiegenden Einbau nach dem Schema (b) annehmen.

Im Fall der Bi-Dotierung entsprechen die relativ niedrigen Werte von ΔQ (Tab.16) bei $c_{\text{PbTe}} = 0.2$ und $c_{\text{PbTe}} = 0.5$ vermutlich im wesentlichen der reinen Aktivierungsenergie der Wanderung über das Zwischengitter. Da die Werte der Diffusionskoeffizienten viel tiefer liegen als bei Eigendotierung mit Te bzw. Se (vergl. Tab.14a), muß wegen der Beziehung

$D = D_{A_i}^* \cdot [A_i]$ die Konzentration der durch die Bi-Dotierung erzeugten freibeweglichen Zwischengitterdefekte deutlich niedriger sein als im chalkogen-dotierten System.

Schätzt man unter der Annahme $\Delta Q = \Delta H_m^{\text{Bi-dot.}} = \Delta H_m^{\text{Chalkogen-dot.}}$ diese Konzentration z.B. für $c_{\text{PbTe}} = 0.8$ bei 500°C ab, so ergibt sich ein Wert von

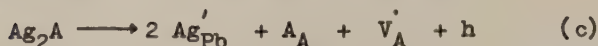
$$[A_i]^{\text{Bi-dot.}} \approx \frac{D^{\text{Bi-dot.}}}{D^{\text{Chalk-dot.}}} \cdot \delta_A \hat{=} \frac{1.9 \cdot 10^{-12}}{1.1 \cdot 10^{-11}} \cdot 6 \cdot 10^{18} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

δ_A = Existenzbreite von PbTe nach der Te-Seite hin

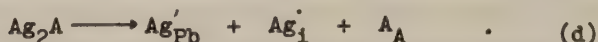
Dies bedeutet, daß nur ein Bruchteil der vorhandenen Defekte aus freibeweglichen Zwischengitterdefekten besteht, d.h. daß wahrscheinlich ein Teil des Wismuts nach Modell (a) eingebaut wird.

Im Fall der In-Dotierung könnte der relativ hohe Wert der Aktivierungsenergie der Diffusion (Tab.16) durch Diffusion über Defektpaare ($\text{In}_{\text{Pb}} A_i$) erklärt werden.

Ag-dotierte Kristalle zeigen p-Leitung. Daher ist der folgende Einbaumechanismus wahrscheinlich :
Schaffung von Anionenleerstellen nach



möglicherweise kombiniert mit einem Einbau von Ag ins Zwischengitter nach



Die Ergebnisse bei Ag-Dotierung sind nicht eindeutig. Die Erhöhung der Diffusion bei 500°C läßt sich am ehesten durch einen Einbaumechanismus (c) erklären, wenn man annimmt, daß bei hoher Anionen-Leerstellen-Konzentration Chalkogene auch über Leerstellen diffundieren können.

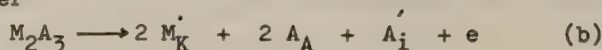
VII. Einfluß der Fremddotierung auf die Interdiffusion in den Systemen Zn(Se,Te), Cd(Se,Te), (Zn,Cd)Te

Für den Einbau von dreiwertigen Metallen $\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Bi}$ und von einwertigem Ag können entsprechende Einbaumechanismen wie beim PbSe/PbTe-System angenommen werden. Bei Dotierung mit Al, In, Bi wird n-Leitung, bei Dotierung mit Ag p-Leitung beobachtet.

Die wahrscheinlichsten Einbaumechanismen sind daher:



mit Schaffung von Kationenleerstellen
oder



($\text{K} = \text{Zn}, \text{Cd}$)

mit Schaffung von Anionenzwischengitterdefekten.

Für den Ag-Einbau gelten sinngemäß die oben für PbSe und PbTe angegebenen Einbaumechanismen (c) und (d) (mit Zn, Cd anstelle von Pb).

A. System Zn(Se,Te) (Anionen-Interdiffusion)

1. Dotierung von ZnTe mit 0.35 at % Al (vergl. Kap. III, D) hat auf die Anionendiffusion keinen merklichen Einfluß (s. Tab. 18a). Wegen der n-Leitung von ZnTe (Al) kommen die beiden Einbaumechanismen (a) und (b) in Frage. Da nach Blomer /18/ die Schaffung von Zwischengitterdefekten die Anionendiffusion erhöhen müßte, dürfte der Einbau nach Modell (a) überwiegen; dies stimmt mit den Ergebnissen in /18/ überein, wo im System ZnTe/CdTe eine Erhöhung der Kationendiffusion bei Al-Dotierung von ZnTe festgestellt wird.

Temp. °C	Diffusionskoeff. D $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$					Dotierung
	C _{ZnTe}	0.2	0.5	0.8		
865°		2.1	3.1	17	$\times 10^{-13}$	undotiert
		2.25	2.6	19	$\times 10^{-13}$	ZnTe (0.4 at % Al)
900		8	11	27	$\times 10^{-13}$	undotiert
		12	20	48	$\times 10^{-13}$	ZnTe (0.4 at % Al)
		12.5	17	30	$\times 10^{-13}$	ZnSe } (0.3 at % In) ZnTe }
980		7	10	25	$\times 10^{-12}$	undotiert
		8.5	11	33	$\times 10^{-12}$	ZnTe (0.4 at % Al)

Tab. 18 a: Einfluß der Fremddotierung mit In und Al auf den Diffusionskoeffizienten im System Zn(Se,Te)

2. Dotierung von ZnSe und ZnTe mit je ≈ 0.3 at % In zeigt keine deutliche Auswirkung auf die Interdiffusion der Anionen im Vergleich zur undotierten Probe (Tab. 18a). Ferner zeigt ZnSe (In) deutliche, ZnTe (In) schwache n-Leitung, wie es beim Einbau nach (a) oder (b) zu erwarten ist.

Einbau nach Modell (b) ließe bei Anionendiffusion über das Zwischengitter eine Diffusionserhöhung erwarten, bei Diffusion der Anionen über Leerstellen hingegen eine Verringerung der Diffusion wegen $[V_A] \cdot [A_i] = K_{AF}$. Als einzige Möglichkeit bleibt daher Einbau nach Modell (a) bei Anionendiffusion über Zwischengitterdefekte übrig.

B. System Cd (Se,Te) (Anionen-Interdiffusion)

Dotierung von CdTe mit ≈ 0.4 at % Ag führt zu einer Erhöhung der Anionendiffusion (s. Abb.21).

Die gemessene p-Leitung von CdTe (Ag) ist konsistent mit einem Einbau analog dem Schema (c), womit die Folgerung verknüpft ist, daß in CdTe bei höherer Defektkonzentration Anionendiffusion über Leerstellen eine Rolle spielen kann. Dies wird auch durch die Ergebnisse bei der doppelten Umsetzung im System PbSe/CdTe (Ag) (s.S.141) bestätigt.

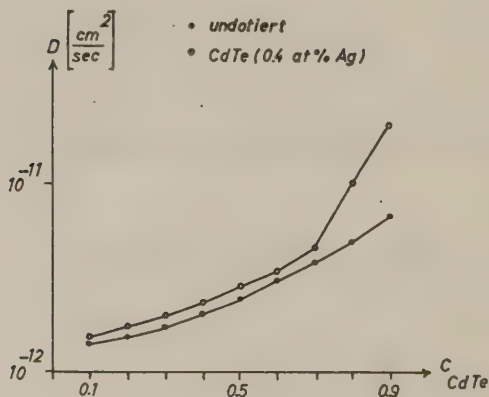


Abb. 21

Einfluß der Ag-Dotierung von CdTe auf die Diffusion im System Cd(Se,Te) bei 800°C

C. System (Zn,Cd)Te (Kationen-Interdiffusion)

1. Verwendung von CdTe-Kristallen mit ≈ 0.4 at % Ag zeigt jedoch hier keinen Effekt (s. Tab. 18 b). Dies steht nicht im Widerspruch zu einem Einbau nach Modell (c), wenn man für die Kationen-Interdiffusion eine Überlagerung von Leerstellen- und Zwischengittermechanismus annimmt (s./18/).

Temp. °C	Diffusionskoeff. $D \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$				Dotierung
	C_{CdTe}	0.2	0.5	0.8	
800		2.2	5	17	$\times 10^{-11}$
		2.9	5	20	$\times 10^{-11}$
					undotiert
					CdTe (0.4 at % Ag)

Tab. 18 b: Einfluß der Ag-Dotierung von CdTe auf den Diffusionskoeffizienten im System (Zn,Cd)Te

2. Wird CdTe mit ≈ 0.4 at % In dotiert, so beobachtet man eine Eindiffusion des In von CdTe in ZnTe. Auf der so dotierten ZnTe-Seite wird eine Erhöhung des Interdiffusionskoeffizienten der Kationen festgestellt, was bei Annahme einer Kationendiffusion über Leerstellen den im System Zn(Se,Te)-In festgestellten Einbau von In nach Modell (a) bestätigt (s. Abb. 23).

Auf der CdTe-Seite hingegen ist eine abnehmende Beeinflussung der Interdiffusionskoeffizienten der Kationen durch die In-Dotierung festzustellen, was mit dem von Blomer /18/ postulierten Zwischengitter-Diffusionsmechanismus der Kationen in CdTe konsistent ist.

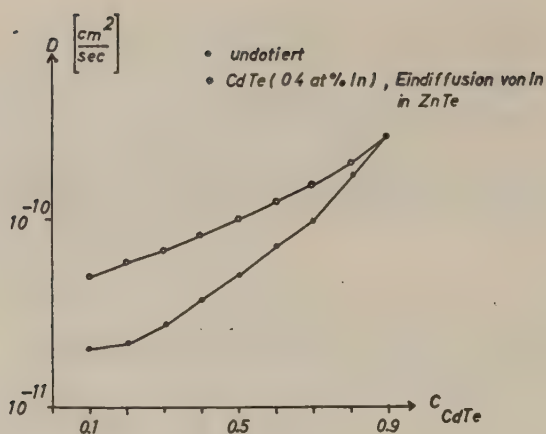


Abb. 22

Einfluß der In-Dotierung von CdTe und der durch Eindiffusion von In in ZnTe verursachten Dotierung von ZnTe auf die Diffusion im System (Zn,Cd)Te bei 800°C

VIII. Doppelte Umsetzung in den Systemen PbSe/ZnTe, PbSe/CdTe und PbTe/HgSe

A. Erwartete Reaktionsprodukte

Über die Mischbarkeit von Zn- und Pb-Chalkogeniden sind in der Literatur keine Angaben vorhanden. Die verschiedenen Kristallstrukturen (Zinkblende-Typ bei ZnSe und ZnTe bzw. Kochsalz-Gitter bei PbSe und PbTe) sowie die stark verschiedenen Gitterkonstanten ($3.07 \text{ \AA}$ und $3.23 \text{ \AA}$ bei PbSe und PbTe bzw. $2.45 \text{ \AA}$ und $2.64 \text{ \AA}$ bei ZnSe und ZnTe /11/) lassen jedoch eine geringe gegenseitige Löslichkeit erwarten. Dies wird bestätigt durch Interdiffusionsversuche an den Systemen PbSe/ZnSe und PbTe/ZnTe bei 600°C und 150 h, bei denen sich kein Diffusionseffekt zeigte.

Die Löslichkeit von CdSe und CdTe (Zinkblende-Typ) in PbSe und PbTe beträgt nach Rosenberg /26/,/26a/ $\approx 0.05 - 0.1$ zwischen 600°C und 700°C und dürfte für PbSe und PbTe in CdSe bzw. CdTe aufgrund der Radienverhältnisse noch geringer sein (Gitterkonstanten von CdTe bzw. CdSe: $2.62 \text{ \AA}$ bzw. $2.79 \text{ \AA}$).

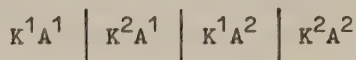
Über die Mischbarkeit von Pb- und Hg-Chalkogeniden gibt es keine Angaben. Auch hier läßt sich wie in den vorangegangenen Fällen aufgrund der verschiedenen Kristallgitter (Zinkblende-Typ bei HgSe, HgTe) sowie der Unterschiede in den Gitterkonstanten ($2.63 \text{ \AA}$ bzw. $2.80 \text{ \AA}$ bei HgSe bzw. HgTe gegenüber $3.07 \text{ \AA}$ bzw. $3.23 \text{ \AA}$ bei PbSe bzw. PbTe) eine geringe gegenseitige Löslichkeit erwarten.

Versuche zur Interdiffusion in den System PbSe/HgSe zeigen bei 500°C und 50 h nur im letztgenannten System ein geringes Eindringen von Hg im PbTe bis zu einer Tiefe von $\approx 5 \mu\text{m}$, wobei der bis zur Phasengrenze extrapolierte Wert der Hg-Konzentration 4 at % Hg

in PbTe beträgt. Ein Eindringen von Pb in HgSe wurde nicht festgestellt.

Die Mischsysteme PbSe/PbTe (s. Kap. VI), ZnSe/ZnTe /18/, HgSe/HgTe /4/ und CdSe/CdTe /18/ zeigen kontinuierliche Mischbarkeit, bis auf eine geringe Mischungslücke zwischen 26 und 29 at % CdSe bei 1000°C im letztgenannten System /22/.

Im Falle reiner Kationendiffusion wird man also nach Kap. II, B. die Ausbildung von durch Phasengrenzen getrennten Produktschichten K^2A^1 und K^1A^2 in der Reihenfolge



erwarten bzw. aus dem Auftreten solcher Produktschichten auf Kationendiffusion schließen dürfen.

Andererseits ist bei Anionendiffusion die Bildung von Mischkristallen Pb(Se,Te) und Zn(Se,Te) bzw. Cd(Se,Te) bzw. Hg(Se,Te) zu erwarten, die i.a. durch eine einzige Phasengrenze, die ursprüngliche Phasengrenze (PG), voneinander getrennt sind.

B. Reaktionen zwischen den polykristallinen Mischsystemen Pb(Se_{0.5}Te_{0.5}) und K(Se_{0.5}Te_{0.5})
(K = Zn, Cd, Hg)

Zur Bestimmung der Reaktionsrichtung werden Versuche in den genannten polykristallinen Mischsystemen durchgeführt.

Abb. 23 a, b, c, d, e zeigen Beispiele von Reaktionen, wobei die gemessenen Konzentrationen in Molenbrüche umgerechnet sind. Für den beobachteten Konzentrationssprung an der Phasengrenze ist die Standardaffinität A_0 für den Anionenaustausch an der Phasengrenze entscheidend, die annähernd gleich der negativen freien Reaktionsenthalpie ΔG° der formalen doppelten Umsetzung nach Kap. II, B. (S. 8) ist.

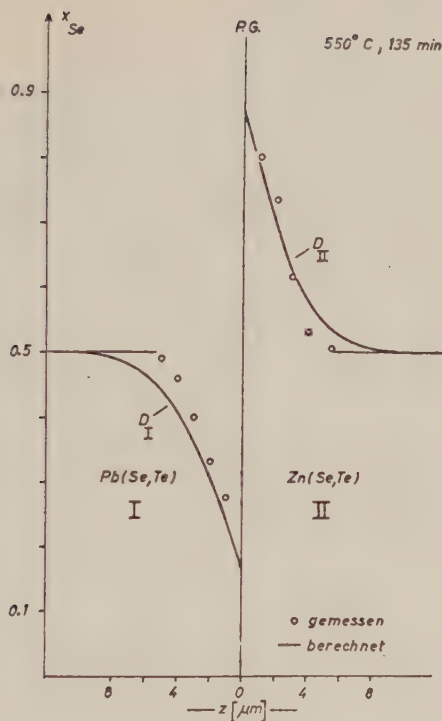


Abb. 23 a

Se-Konzentrationsprofil der doppelten Umsetzung im System $Pb(Se_{0.5}Te_{0.5})/Zn(Se_{0.5}Te_{0.5})$ bei $550^\circ C, 135 min$; $z = 0$ Phasengrenze; theoretische Kurven berechnet nach Gl.(14), S. 10

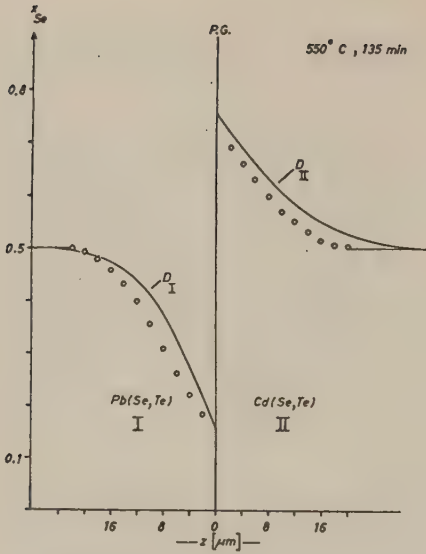


Abb. 23 b

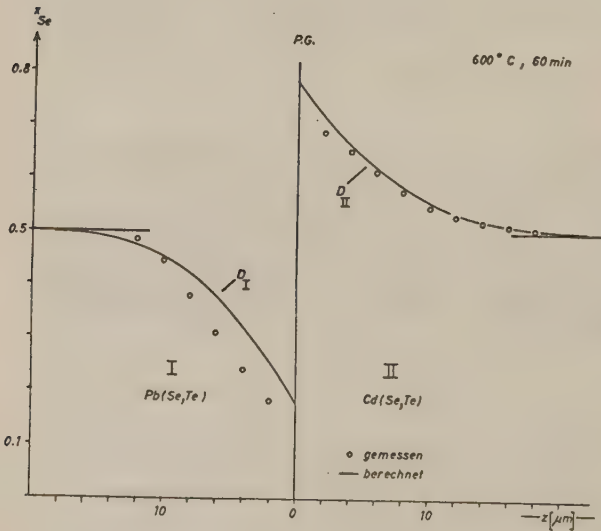


Abb. 23 c

Abb. 23 b, c

Se-Konzentrationsprofile der doppelten Umsetzung zwischen $\text{Pb}(\text{Se}_{0.5}, \text{Te}_{0.5})$ und $\text{Cd}(\text{Se}_{0.5}, \text{Te}_{0.5})$; theoret. Kurven berechnet nach Gl.(14), S. 10

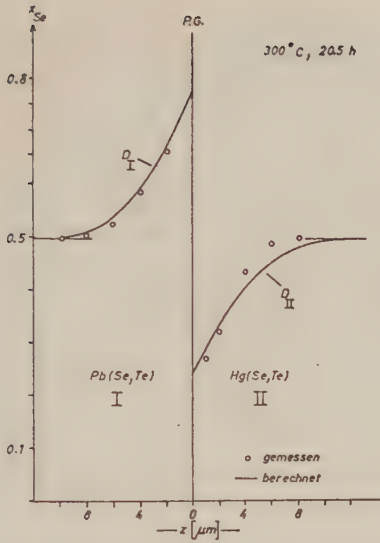


Abb. 23 d

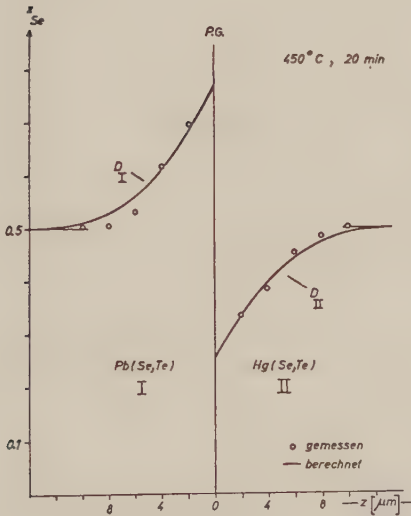


Abb. 23 e

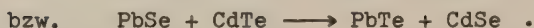
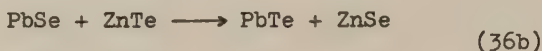
Abb. 23 d, e

Se-Konzentrationsprofile der doppelten Umsetzung zwischen $Pb(Se_{0.5}, Te_{0.5})$ und $Hg(Se_{0.5}, Te_{0.5})$; theoret. Kurven berechnet nach Gl.(14), S. 10

Im Fall des PbSe/ZnTe- und PbSe/CdTe-Systems läßt sich die Anionenreaktion formulieren als



wenn I die Pb-Phase, II die Zn- bzw. Cd-Phase bedeutet. Das Gleichgewicht liegt also auf der Seite von PbTe und CdSe bzw. ZnSe und die formale doppelte Umsetzung läßt sich allgemein schreiben als

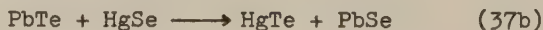


Im Fall des Pb-Hg-Chalkogenid-Systems erfolgt der Austausch in der umgekehrten Richtung (s. Abb.23d)



(I = Pb-Phase, II = Hg-Phase)

was der Reaktion



entspricht.

Aus den Randkonzentrationen lassen sich Näherungswerte für die Reaktionskonstante P und die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{exp}}^{\circ} = -RT \cdot \ln P$ bestimmen nach

$$P = \frac{x_{\text{Te}}^{\text{I}} \cdot x_{\text{Se}}^{\text{II}}}{x_{\text{Te}}^{\text{II}} \cdot x_{\text{Se}}^{\text{I}}} \quad \text{in den erstgenannten beiden Fällen}$$

$$\text{und} \quad P = \frac{x_{\text{Se}}^{\text{I}} \cdot x_{\text{Te}}^{\text{II}}}{x_{\text{Te}}^{\text{I}} \cdot x_{\text{Se}}^{\text{II}}} \quad \text{im Pb-Hg-Chalkogenid-System.}$$

(vergl. Kap.II, S.7)

Man erhält für die gewählten Beispiele in Abb.23 a,b,d bei 500°C in den angegebenen Reaktionsrichtungen folgende Werte (Tab.19)

System	$\Delta G_{\text{exp}}^{\circ} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$	$\Delta G_{\text{ber.}}^{\circ} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$
Pb(Se,Te)/Zn(Se,Te)	-5.9 ± 1.5	-4.9
Pb(Se,Te)/Cd(Se,Te)	-4.6 ± 1.5	-0.2
Pb(Se,Te)/Hg(Se,Te)	-3.8 ± 1.5	+0.6

Tab.19

Verwendet man die in der Literatur /27/, /28/, /28a/ angegebenen Daten der Bildungsenthalpien und Bildungs-entropien der II-VI und IV-VI-Verbindungen zur Berechnung von ΔG° nach $\Delta G_{\text{ber.}}^{\circ} = \Delta H - T \cdot \Delta S$, so ergibt sich im Pb-Zn-Chalkogenid-System eine relativ gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (s.Tab.19), während die kleinen theoretischen Werte in den beiden anderen Fällen von den experimentellen Ergebnissen deutlich abweichen und keine Vorhersage über die Reaktionsrichtung erlauben, wenn man berücksichtigt, daß $\Delta G_{\text{ber.}}^{\circ}$ als Differenz großer Werte mit einem großen Fehler behaftet ist.

Der Versuch der Berechnung der Konzentrationsprofile nach Kap.II, S.10 unter Verwendung der experimentellen P-Werte und der nach der Beziehung $l \sim \sqrt{Dt}$ an die Halbwertsbreiten angepaßten Diffusionskoeffizienten D_{I} und D_{II} ergibt die in Abb.23 a,b,c,d,e eingezeichneten Kurven; die quantitativen Abweichungen sind vermutlich eine Folge der in Wirklichkeit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten.

Die verwendeten Werte von D_I (s. Tab. 20) liegen wesentlich über den im quasistöchiometrischen PbSe/PbTe-System aus Interdiffusionsmessungen erhaltenen Werten.

System	T °C	D_I [cm ² /sec]	D_{II} [cm ² /sec]	D [cm ² /sec] aus Pb(Se,Te) $c_{PbTe} = 0.5$	D [cm ² /sec] aus K(Se,Te) $c_{KTe} = 0.5$ K = Zn, Cd, Hg
Pb(Se,Te)/Zn(Se,Te)	550	$8.2 \cdot 10^{-12}$	$6.25 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-13}$ (550°C)	K = Zn $7 \cdot 10^{-12}$ (850°C)
Pb(Se,Te)/Cd(Se,Te)	550	$5 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-13}$ (600°C)	K = Cd $1 \cdot 10^{-12}$ (850°C)
	600	$6 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$		
Pb(Se,Te)/Hg(Se,Te)	300	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$1.25 \cdot 10^{-12}$		K = Hg $1 \cdot 10^{-10}$ (450°C)
	450	$1 \cdot 10^{-10}$	$1.15 \cdot 10^{-10}$		

Tab. 20 : Diffusionskoeffizienten für die Profilberechnung und zum Vergleich angegebene Diffusionskoeffizienten aus den Systemen PbSe/PbTe, ZnSe/ZnTe /18/, CdSe/CdTe /18/ und HgSe/HgTe /4/

Auch ein Vergleich mit den allerdings bei wesentlich höheren Temperaturen gemessenen Diffusionskoeffizienten in den Systemen ZnSe/ZnTe und CdSe/CdTe /18/ läßt auf eine deutliche Erhöhung von D_{II} im Reaktionssystem schließen, während nur im Fall des Systems PbTe/HgSe eine annähernde Übereinstimmung des D_{II} -Wertes mit dem gesondert gemessenen Interdiffusionskoeffizienten im System HgSe/HgTe /4/ besteht (s. Tab. 20).

Die beobachteten Unterschiede der Diffusionskoeffizienten haben wahrscheinlich ihren Grund darin, daß die Reaktionen mit unstabilisierten Substanzen durchgeführt wurden,

die möglicherweise Eigendotierung zeigten.

Auf die Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze und damit auf die experimentellen Werte von ΔG hat dies jedoch keinen Einfluß; bezüglich der Kinetik der Reaktion zeigt sich aber, daß die Verwendung definierter Ausgangspartner für die Reaktion nötig ist.

C. System PbSe/ZnTe

1. Reaktionen zwischen Kristallen der Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks

Es werden Messungen im Temperaturbereich $500^{\circ} - 700^{\circ}\text{C}$ vorgenommen (Präparation der Proben und Versuchsdurchführung s. Kap. III). Bei 450°C konnte selbst bei sehr langen Temperzeiten (> 100 h) keine Reaktion festgestellt werden.

Als Beispiele sind in Abb.24 a,b,c,d die geglätteten Scanning-Profile für Reaktionen bei 500° und 600°C angegeben.

Bei 500°C sind hauptsächlich die Kationen an der Reaktion beteiligt. Es entstehen zwei getrennte Produktphasen in der Schichtenfolge

PbSe	ZnSe	PbTe	ZnTe	(s. Abb.24 a,b u. Abb.25 a)
I	III	IV	II	

und damit 3 neue, auch optisch wahrnehmbare Phasengrenzen. Die ZnSe-Produktschicht ist außerdem durch ihre blaue Kathodoluminiszenz unter dem Elektronenstrahl gut zu erkennen. Infolge der geringen Breite der Schichten werden die Stufenprofile nicht mehr ganz aufgelöst (vergl. Kap. IV.C.), so daß man die Restgehalte von PbSe in ZnSe bzw. von ZnTe in PbTe hier nicht bestimmen kann.

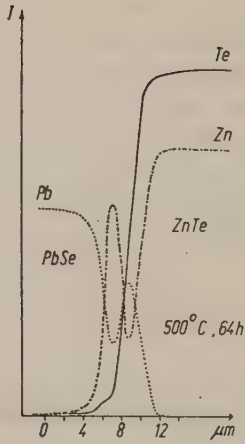


Abb. 24 a

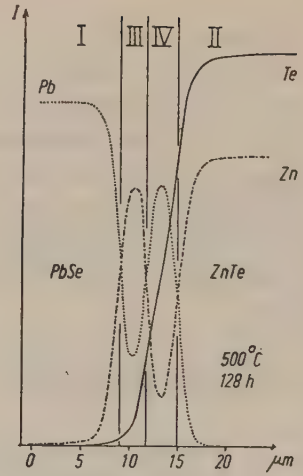


Abb. 24 b

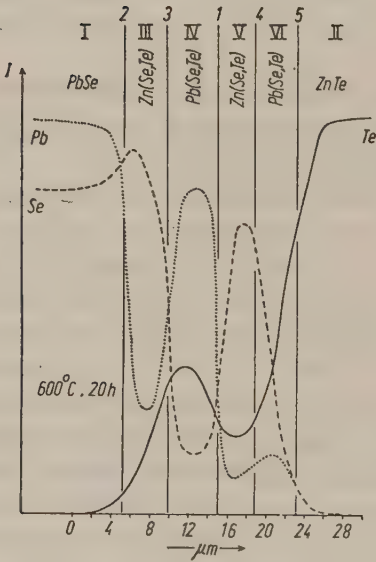


Abb. 24 c

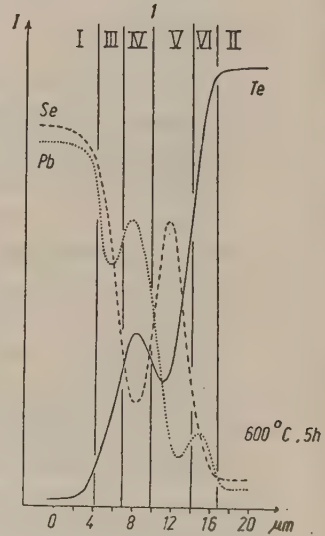


Abb. 24 d

Abb. 24 a, b, c, d: Linescanning-Profile im System PbSe/ZnTe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung
Reaktionspartner: Einkristalle

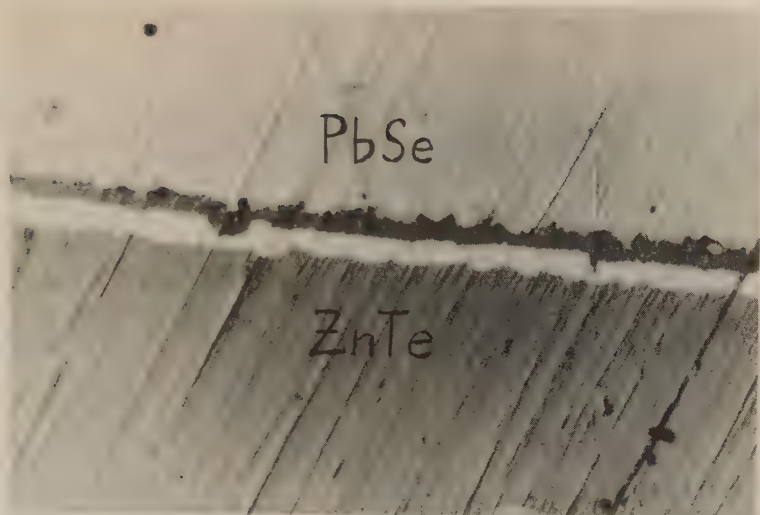


Abb. 25 a

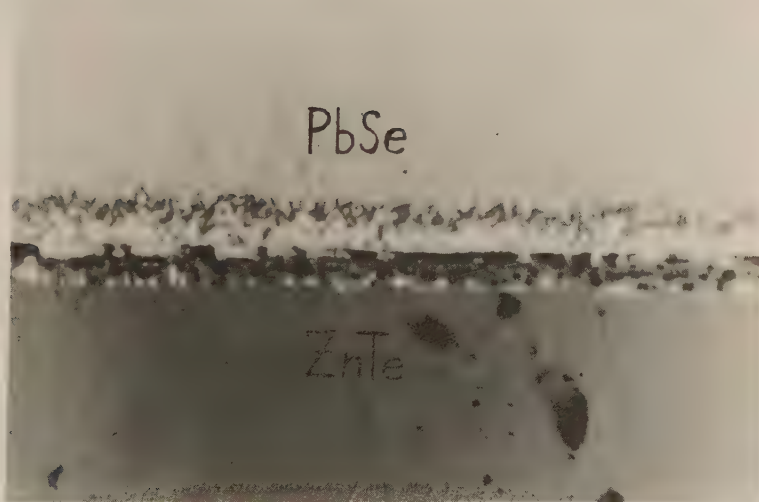


Abb. 25 b

Abb. 25 a, b

Reaktionsschichten bei der doppelten Umsetzung zwischen
quasistöchiometrischen PbSe- und ZnTe-Einkristallen

a) $T = 500^{\circ}\text{C}$, $t = 128 \text{ h}$

b) $T = 600^{\circ}\text{C}$, $t = 5 \text{ h}$

Bei 600°C hat sich das Bild der Reaktion bereits deutlich gewandelt (Abb. 24 c). Es wird das Auftreten von 4 getrennten Produktschichten III, IV, V, VI beobachtet in der Reihenfolge Zn(Se,Te), Pb(Se,Te), Zn(Se,Te), Pb(Se,Te) wie es sich als typisch für Reaktionen erweist, bei denen zur Kationendiffusion eine starke Anionendiffusion hinzutritt. Im Mikroskop zeigt die Produktschicht III eine heterogene, aufgelockerte Struktur mit Ausbildung von Nadeln und Lamellen, die ohne Vorzugsrichtung angeordnet sind (s. Abb. 25b).

Aus der aufgelockerten Struktur erklärt sich auch die Tatsache, daß der Pb-Wert in Phase III (s. Abb. 24c) nicht weiter absinkt, weil stets ein die Lamellen umgebender Teil der Pb-Chalkogenidphase vom Elektronenstrahl mit erfaßt wird. Diese mangelhafte Auflösung zeigt sich bei vielen folgenden Proben, wenn man es mit aufgelockerten oder auch sehr schmalen Produktphasen zu tun hat.

Die schwächer ausgeprägte Produktschicht VI ist schmal und teilweise unterbrochen, was die geringe gemessene Pb-Intensität ebenfalls als Folge mangelhafter Auflösung erklärt.

Die Phasen IV und V sind homogen und scheinen dem optischen Bild nach der ursprünglichen Pb- bzw. Zn-Phase anzugehören.

Es ist daher fraglich, ob in Abb. 24c die Phasen III und IV den bei 500°C entstehenden Kationenproduktschichten (Abb. 24b) entsprechen. Wahrscheinlicher ist es, daß die Produktschichten IV und V in Abb. 24c durch Anionendiffusion unter Beibehaltung des ursprünglichen Kationenteilgitters entstanden sind, während III und VI die durch Kationendiffusion entstandenen Produktphasen sind, die nun durch Anionenreaktionsschichten voneinan-

der getrennt sind (s. Diskussion Abschn.3a), S.108).
Aus den Meßdaten ergeben sich folgende Zusammensetzungen
der Produktphasen bei 600°C, 20 h:

Phase III: $\text{Pb}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{Se}_1\text{Te}_0 \text{ bis } \text{Se}_{0.65}\text{Te}_{0.35})$

Phase IV : $\text{Pb}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}(\text{Se}_{0.55}\text{Te}_{0.45} \text{ bis } \text{Se}_{0.12}\text{Te}_{0.88})$

Phase V : $\text{Pb}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}(\text{Se}_{0.85}\text{Te}_{0.15} \text{ bis } \text{Se}_{0.53}\text{Te}_{0.47})$

In Phase VI ist eine Berechnung, wie bereits erwähnt, nicht
möglich, und auch der Fehler in Phase III dürfte wegen der
mangelhaften Auflösung relativ groß sein.

Vernachlässigt man die Gehalte von Zn bzw. Pb in den
Anionendiffusionszonen IV bzw. V, so sollte sich bei
thermodynamischem Gleichgewicht aus dem durch Extrapo-
lation der Chalkogenprofile erhaltenen Anionenkonzentra-
tionssprung an der Phasengrenze 1 ein unterer Wert für
die Gleichgewichtskonstante und den Betrag der freien
Reaktionsenthalpie für den Anionenaustausch bestimmen
lassen. Man erhält Werte

$$P > 41.5 \quad \text{und} \quad \Delta G < -6.5 \text{ kcal/Mol} ,$$

die einigermaßen mit den bei reiner Anionendiffusion
bestimmten Werten übereinstimmen (s.u.Tab.25, S.121);
dies deutet auf die Einstellung von thermodynamischem
Gleichgewicht an Phasengrenze 1 hin.

Ein entsprechendes Verhalten zeigt auch die bei 600°C
5 h getemperte Probe (Breite der Reaktionsschicht
 $\approx 12 \mu\text{m}$ gegenüber $\approx 20 \mu\text{m}$ bei 20 h). Aus den Chalkogen-
profilen der Abb. 24d ergibt sich

$$P > 30 \quad \text{und} \quad \Delta G < -5.9 \text{ kcal/Mol} .$$

Ein ganz ähnliches Ergebnis ergibt die bei 700°C unter-
suchte Reaktion. Wiederum zeigt sich eine Überlagerung

von Kationen- und Anionendiffusion mit der typischen Schichtenfolge III, IV, V, VI, d.h. Trennung der Kationenreaktionszonen durch dazwischenliegende Anionendiffusionsschichten. Das optische Bild entspricht im wesentlichen dem bei 600°C beobachteten Ergebnis. Die Gesamtbreite der Reaktionszone beträgt nun nach 2.5 h bereits $\approx 30 \mu\text{m}$.

Während die Phasen III und VI aufgrund ihrer heterogenen Struktur quantitativ nicht mehr erfaßt werden können, stellt man in den anderen Produktschichten folgende Zusammensetzungen fest:

Phase IV: $\text{Pb}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}(\text{Se}_{0.20}\text{Te}_{0.80} \text{ bis } \text{Se}_{0.09}\text{Te}_{0.91})$

Phase V : $\text{Pb}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}(\text{Se}_{0.80}\text{Te}_{0.20} \text{ bis } \text{Se}_{0.50}\text{Te}_{0.50})$

Der Anionenkonzentrationsprung an Phasengrenze 1 ergibt $P > 16$ und $\Delta G < -5.4 \text{ kcal/Mol}$.

2. Einfluß der Eigendotierung auf die Reaktion zwischen PbSe und ZnTe

a) Reaktionen mit eigendotiertem ZnTe

System PbSe/ZnTe(Te-dotiert)

Es werden Reaktionen mit Te-reichen ZnTe-Kristallen im Temperaturbereich 450° - 700°C durchgeführt (Dotierung und Reaktionsdurchführung s. Kap.III). Dabei ergibt sich ein deutlich anderes Diffusionsverhalten als im Fall des minimalen Dampfdrucks.

Bei 450°C erhält man bereits nach einer Temperzeit von 7 h eine $\approx 30 \mu\text{m}$ breite Zone reiner Anionendiffusion (s. Abb.26a) mit Ausbildung zweier Mischphasen $\text{Pb}(\text{Se},\text{Te})$ und $\text{Zn}(\text{Se},\text{Te})$, die durch eine Phasengrenze voneinander getrennt sind.

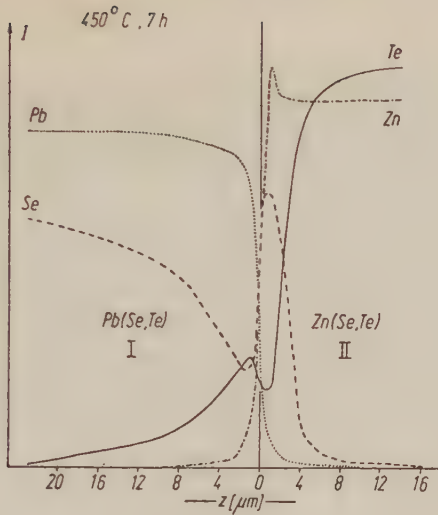


Abb. 26 a

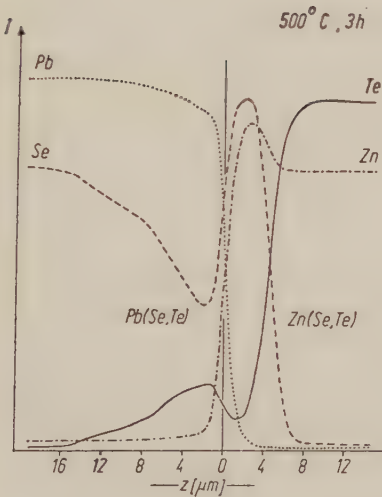


Abb. 26 b

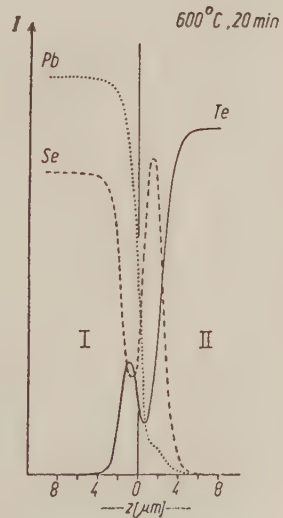


Abb. 26 c

Abb. 26 a, b, c

Linescanning-Profilen im System PbSe/ZnTe(Te-dotiert) bei 450°, 500° und 600°C, $z = 0$ Phasengrenze, Reaktionspartner: Einkristalle

Bei 500°C hat man nach 3 h eine Zone reiner Anionendiffusion der Gesamtbreite 22 μm (s. Abb.26b) im Vergleich zu einer Reaktionszone von $\approx 6 \mu\text{m}$ nach 64 h im undotierten Fall (vergl. Abb.24a).

Reine Anionendiffusion ist bis etwa 600°C zu beobachten (s. Abb.26c). Bei höheren Temperaturen tritt an vereinzelter Stellen auch Kationendiffusion auf, was sich in Form von fleckenförmig in der Pb(Se,Te)-Diffusionszone verteilter ZnSe-Ausscheidungen bemerkbar macht.

Die in diesem System für vergleichbare Diffusionsbreiten benötigten Temperzeiten sind wesentlich kürzer als im undotierten Fall, was auf Diffusionskoeffizienten schließen läßt, die hier um einige Größenordnungen höher liegen. Dies zeigt ein Vergleich der Halbwertsbreiten der Anionenprofile in Zn(Se,Te) im quasistöchiometrischen und im eigendotierten Fall (Tab.21)

T °C	dotiert		undotiert	
	l_h [μm]	t min	l_h [μm]	t min
600°	5	20	8	300
700°	10	10	11	150

Tab. 21 : Halbwertsbreiten l_h im eigendotierten und quasistöchiometrischen Fall im System PbSe/ZnTe

Die aus den extrapolierten Randkonzentrationen bestimmten Gleichgewichtskonstanten und freien Reaktionsenthalpien sind in Tab.25, S.121 aufgeführt, wobei die Werte für 650°C und 700°C aufgrund der gleichzeitigen leichten Kationendiffusion einen relativ großen Fehler aufweisen.

Versucht man die Diffusionsprofile für $T = 450^{\circ}\text{C}$ und 500°C nach dem in Kap.II, S.10 angegebenen Verfahren zu berechnen, indem man die experimentell bestimmten Reaktionskonstanten P verwendet und die Werte etwa an die Halbwertsbreiten der Profile anpaßt, so erhält man die in Abb.27a,b eingezeichneten Kurven. Die Übereinstimmung ist hier wie auch bei anderen verwendeten Kombinationen von D_I und D_{II} (s. gestrichelter Verlauf in Abb.27a mit D'_I und D'_{II}) nicht sehr gut, was bedeutet, daß konstante Diffusionskoeffizienten für eine genaue Berechnung nicht geeignet sind. Die in Tab.22 angegebenen Werte von D_I und D_{II} sind daher nur als grobe Mittelwerte zu verstehen.

T $^{\circ}\text{C}$	D_I	D_{II}	D'_I	D'_{II}	D aus $\text{Pb}(\text{Se},\text{Te})$ chalkogendot. $c_{\text{PbTe}} = 0.5$
	$[\text{cm}^2/\text{sec}]$				
450°	$6.5 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$5.4 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-12}$
500°	$4.5 \cdot 10^{-11}$	$\sim 1 \cdot 10^{-11}$	--	--	$1.3 \cdot 10^{-11}$

Tab. 22 : Verwendete Diffusionskoeffizienten zur
Profilberechnung im System $\text{PbSe}/\text{ZnTe}(\text{Te-dot.})$

Man erkennt, daß die Werte in der Pb-Chalkogenid-Phase I deutlich über den im quasistöchiometrischen PbSe/PbTe -System gemessenen Werten liegen (s. Tab. 8) und in die Größenordnung der Werte des chalkogendotierten Systems fallen, die zum Vergleich in Tab.22 angegeben sind. Dies deutet darauf hin, daß die Dotierung von ZnTe mit Te auch einen Dotierungseffekt auf die $\text{Pb}(\text{Se},\text{Te})$ -Phase ausübt.

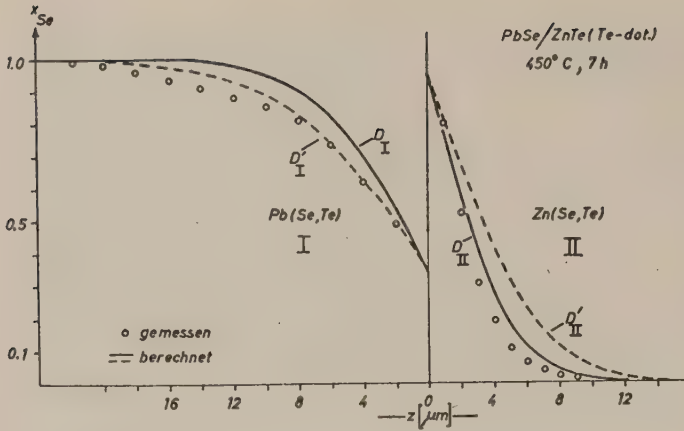


Abb. 27 a

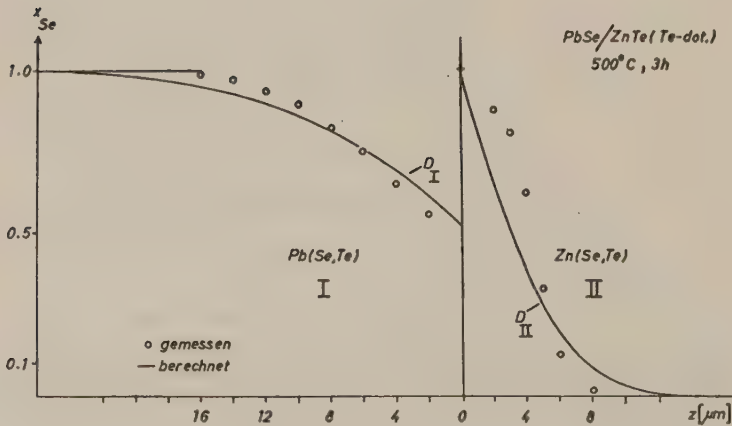


Abb. 27 b

Abb. 27 a, b

Se-Konzentrationsprofile im System PbSe/ZnTe(Te-dotiert)
Theoretische Kurven berechnet nach Gl.(14), S. 10

β_1 System PbSe/ZnTe(Zn-dotiert)

Bei Verwendung von Zn-dotierten Einkristallen, die ca. 300 h bei 600°C in Zn-Dampf behandelt worden waren, erhält man ein qualitativ ähnliches Verhalten wie im chalkogendotierten Fall (Abb.28 a-d).

Es tritt überraschenderweise bei 500° und 550°C fast reine Anionendiffusion mit völlig gleichmäßig breiten und aufgrund eines steilen Konzentrationsabfalls auch optisch gut sichtbaren Diffusionszonen auf. Ein Vergleich der grob abgeschätzten Diffusionskoeffizienten für das Te- und das Zn-dotierte System zeigt allerdings für das Zn-dotierte System einen um ≈ 2 Zehnerpotenzen geringeren Diffusionskoeffizienten.

Abb.28b zeigt das auf Molenbrüche umgerechnete Se-Profil für 500°C , 64 h, in welches die theoretisch berechneten Profile eingezeichnet sind, die unter Verwendung der experimentellen Reaktionskonstanten (s.u.) und der in Tab.23 angegebenen Diffusionskoeffizienten ermittelt wurden. In Tab.23 sind zum Vergleich auch die Werte des Systems PbSe/ZnTe(Te-dot.) nochmals mit aufgeführt.

System	D_I	D_{II}	D'_I	D'_{II}	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$
PbSe/ZnTe(Zn)	$2.7 \cdot 10^{-13}$	$2.15 \cdot 10^{-13}$	$4.8 \cdot 10^{-13}$	$3.8 \cdot 10^{-13}$	
PbSe/ZnTe(Te)	$4.5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	--	--	

Tab. 23

Die Ursache dafür, daß sich die Diffusionskoeffizienten auch in der ursprünglich undotierten Pb-Chalkogenidphase erheblich unterscheiden, ist durch die schon erwähnte, während

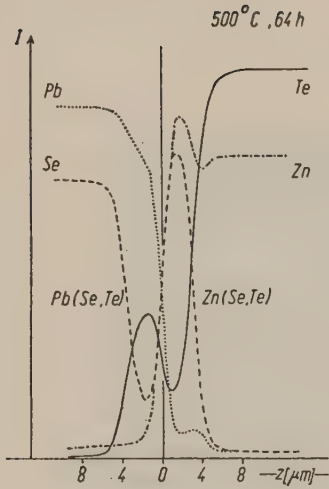


Abb. 28 a

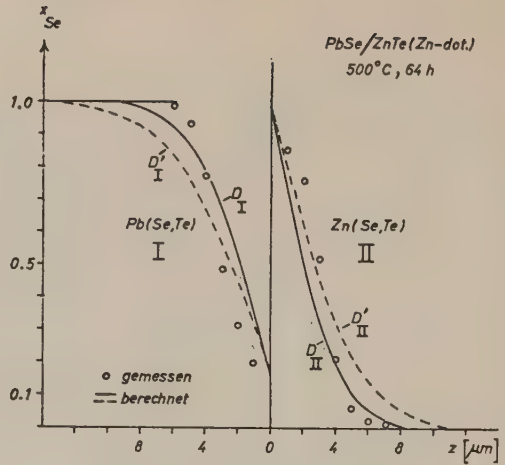


Abb. 28 b

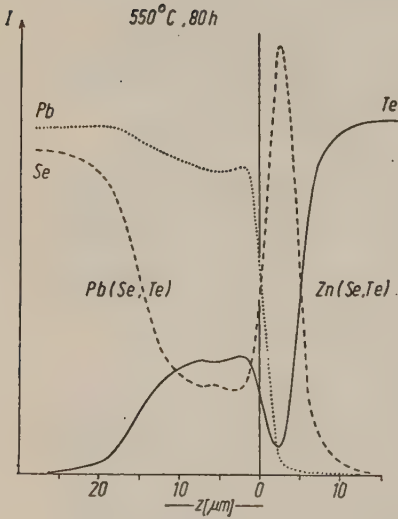


Abb. 28 c

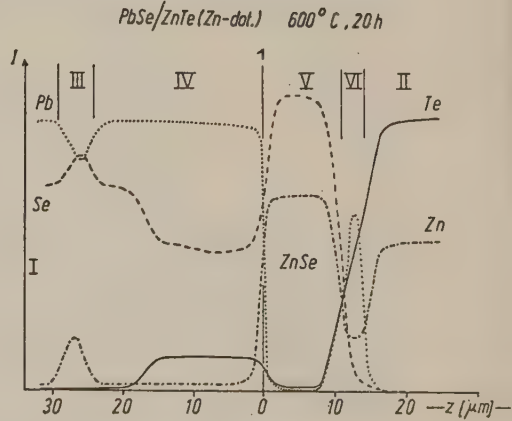


Abb. 28 d

Abb. 28 a, c, d: Linescanning-Profile im System PbSe/ZnTe(Zn-dot.)
 $z = 0$ Phasengrenze, Reaktionspartner: Einkristalle

Abb. 28 b: Se-Konzentrationsprofil bei 500°C, 64 h,
 Theoretische Kurven berechnet nach Gl.(14), S.10

der Diffusion erfolgende Dotierung der Pb-Phasen durch das Te-dotierte ZnTe zu erklären.

Berechnet man aus den Randkonzentrationen die freien Reaktionsenthalpien für die Reaktion bei 500° und 550°C , so erhält man die in Tab.25, S.121 aufgeführten Werte, die innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten aus anderen Messungen bei denselben Temperaturen übereinstimmen.

Die bei 600°C 20 h getemperte Probe zeigt ein besonderes Verhalten (s.Abb.28d). Hier wird ebenfalls Anionendiffusion beobachtet, der nun eine geringe Diffusion der Kationen überlagert ist. Dabei kommt es anschließend an die ZnSe-Anionendiffusionszone V zur Ausbildung einer schmalen, teilweise unterbrochenen, überwiegend PbTe enthaltenden Schicht VI, während das Zn in die Pb-Phase relativ weit eindiffundiert, wobei es jedoch nur vereinzelt zur Ausbildung einer ZnSe-reichen Produktphase III kommt.

Ungewöhnlich ist hier die Ausbildung einer nahezu reinen ZnSe-Produktphase V sowie das Fehlen eines deutlichen Konzentrationsgradienten der Anionen in der Pb(Se,Te)-Mischphase IV. Die Te-Konzentration in der ZnSe-Phase V ist mit $x_{\text{Te}} = 0.0055$ sehr gering, aber noch deutlich messbar; verwendet man den in der angrenzenden Pb(Se,Te)-Mischphase IV gemessenen Te-Gehalt von $x_{\text{Te}} = 0.25$, so ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante an der Phasengrenze 1 der Wert $P = 64.5$ und damit für die freie Reaktionsenthalpie ein Betrag von

$$\Delta G^{\circ} = - 7.25 \text{ kcal/Mol} ,$$

der innerhalb der Fehlergrenze mit dem an anderen Systemen für diese Temperaturen festgestellten Werten übereinstimmt (s. Tab.25).

b) Reaktionen mit eigendotiertem PbSe

α , System PbSe(Se-dotiert)/ZnTe

Werden Se-dotierte PbSe-Kristalle als Reaktionspartner verwendet, so beobachtet man, wie Versuche bei 500° und 600°C zeigen, eine Verschiebung der Konzentrationssprünge in den Chalkogenprofilen in das ZnTe-Gebiet hinein im Vergleich zu der durch die Konzentrationssprünge der Pb- und Zn-Profile gegebenen Kationenphasengrenze (s. Abb. 29). D.h. es entsteht als Reaktionsprodukt nur eine ZnSe-reiche Schicht, deren Breite z.B. bei 500°C nach 4 h $\approx 3\mu\text{m}$ beträgt.

Dies ist vermutlich so zu verstehen, daß hier kein gegenseitiger Austausch von Se und Te erfolgt, sondern daß Se einseitig in ZnTe eindiffundiert. Das Te wird aus der Verbindung ZnTe verdrängt und fällt in Form von Ausscheidungen parallel zur Phasengrenze aus, die auch optisch sichtbar sind; die Möglichkeit einer solchen Verdrängungsreaktion ist deshalb gegeben, weil die Standard-Bildungsenthalpie des ZnSe (≈ -34 kcal/Mol) negativer ist als die des ZnTe (≈ -29 kcal/Mol /27/), d.h. es läuft die Reaktion



ab.

Daß hier keine Bleiausscheidungen und keine Löcherbildung in PbSe durch Ausdiffusion von Se auftreten, deutet darauf hin, daß die Reaktion im wesentlichen durch das überschüssige Se in der Se-dotierten Pb-Phase getragen wird und daß vermutlich weiteres Selen aus der Se-reichen Gasphase über die PbSe(Se)-Matrix laufend nachgeliefert wird. Die Diffusionsgeschwindigkeit dieses Ausgleichs entspricht der Diffusionsgeschwindigkeit bei Einstellung der Unstöchiometrie in PbSe.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch im System PbSe(Se)/CdTe (s.S.133).

$\text{PbSe(Pb)}/\text{ZnTe}$, 600°C , 16 h

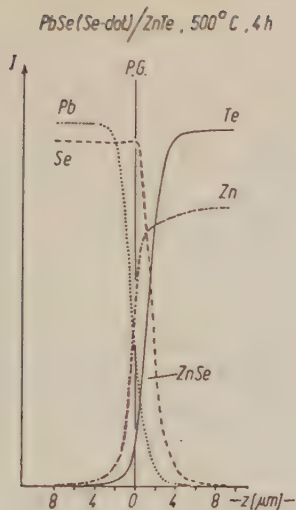


Abb. 29

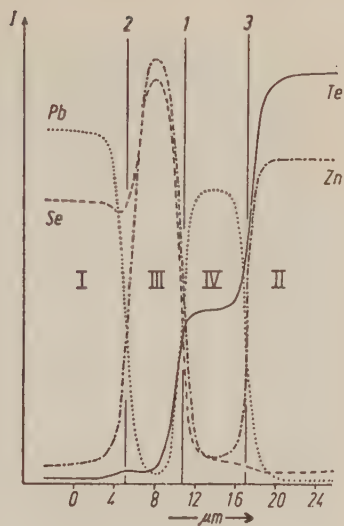


Abb. 30

Abb. 29 bzw. 30

Linescanning-Profil im System $\text{PbSe(Se-dotiert)}/\text{ZnTe}$ bzw. $\text{PbSe(Pb-dotiert)}/\text{ZnTe}$, Reaktionspartner: Einkristalle

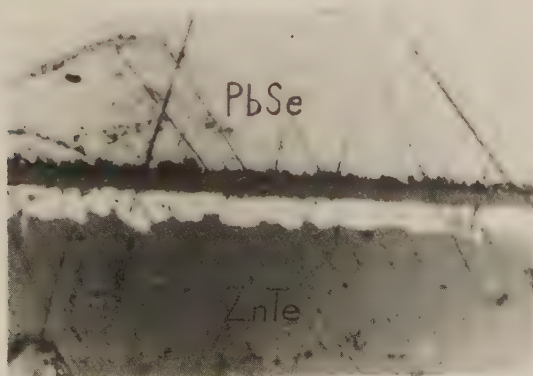


Abb. 31

Reaktionsschichten im System $\text{PbSe(Pb-dotiert)}/\text{ZnTe}$ bei 600°C , 16 h; 1000 x

β , System PbSe(Pb-dotiert)/ZnTe

Versuche im Temperaturbereich 500° - 600°C zeigen ein völlig anderes Reaktionsverhalten als bei Verwendung von Se-dotiertem PbSe. Im Mikroskop sind zwei getrennte Produktschichten mit 3 Phasengrenzen sichtbar (s. Abb.31), wobei die Reaktionsbreite bei 500°C gegenüber dem undotierten Fall nur unwesentlich erhöht ist.

Abb.30 zeigt die Line-scanning-Profile für die Reaktion bei 600°C und 16 h, bei der im Gegensatz zum undotierten System (vergl. Abb. 24c, S.90) fast ausschließlich Kationendiffusion zu beobachten ist.

Die Zusammensetzung der Produktphase III ist

$\text{Pb}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{Se}_{0.98}\text{Te}_{0.02}$, sie besteht also überwiegend aus ZnSe.

Die Produktphase IV besteht im Mittel aus

$\text{Pb}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Se}_{0.06}\text{Te}_{0.94}$, d.h. überwiegend aus PbTe.

Wachstumsgesetz der Reaktion

Im Temperaturbereich 500° - 600°C hat man es mit einem einheitlichen Diffusionsmechanismus zu tun. Es werden bei den Temperaturen 500° , 550° und 600°C Diffusionsversuche bei verschiedenen Temperzeiten durchgeführt und die Gesamtbreiten der Reaktionsschichten, d.h. die Abstände l zwischen den Phasengrenzen 1 und 3 bestimmt. Trägt man l^2 gegen die Temperzeiten t auf (s. Abb.32), so liegen die Meßpunkte in grober Näherung auf Geraden, was darauf hindeutet, daß angenähert ein parabolisches Wachstumsgesetz der Form

$$l^2 = k \cdot t$$

für die Reaktionsschichten erfüllt ist (k = Parabelkonstante).

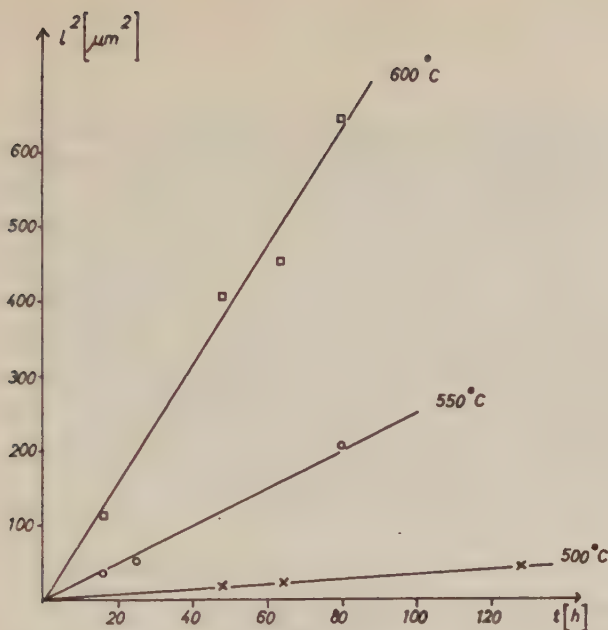


Abb. 32: Parabolisches Zeitgesetz für das Wachstum der Reaktionsschichten im System PbSe(Pb-dotiert)/ZnTe

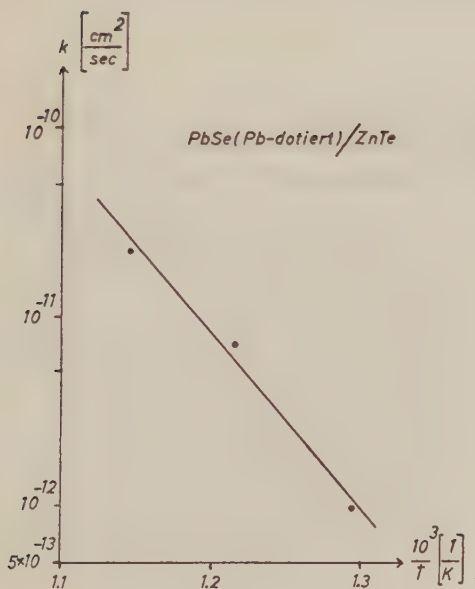


Abb. 33

Bestimmung der Aktivierungsenergie für das Wachstum der Reaktionsschichten im System PbSe(Pb-dotiert)/ZnTe

Die für die einzelnen Temperaturen bestimmten k-Werte (s. Tab. 24) werden in ein $\ln k - \frac{1}{T}$ -Diagramm eingezeichnet (s. Abb.33).

T °C	k [cm ² /sec]
500°	$9.4 \cdot 10^{-13}$
550°	$7 \cdot 10^{-12}$
600°	$2.2 \cdot 10^{-11}$

Tab. 24

Man erhält näherungsweise eine Gerade, aus deren Steigung man nach der Arrhenius-Beziehung

$$k = k_0 \cdot \exp \left(- \frac{\Delta Q_R}{RT} \right)$$

die Aktivierungsenergie ΔQ_R für das Wachstum der Reaktionsschicht bestimmen kann.

ΔQ_R ergibt sich zu ≈ 42.5 kcal/Mol.

3. Diskussion

a) Morphologie der Produktphasen

Das Zustandekommen der Produktphasen ist durch feste Parameter und durch variable Faktoren, die mit der Änderung von Temperatur und Dotierung verknüpft sind, bestimmt. Ein fester Parameter ist zunächst die freie Reaktionsenthalpie, die die Reaktionsrichtung bestimmt.

Ein weiterer Parameter ist, wie schon in Abschnitt VIII.A. erläutert wurde, die Existenz von Mischungslücken bzw. die Möglichkeit von Mischphasenbildungen. Bei reiner Anionendiffusion wird die Bildung kontinuierlicher Mischphasen Pb(Se,Te) und Zn(Se,Te) entsprechend der Mischbarkeit in diesen Systemen beobachtet. Bei Kationen-

diffusion ergibt sich hingegen die getrennte Ausscheidung von Produktphasen, die überwiegend aus PbTe bzw. ZnSe bestehen, was auf große Mischungslücken in den Systemen PbTe/ZnTe und PbSe/ZnSe beruht.

Die Entstehung der Produktphasen läßt sich hier folgendermaßen erklären:

Die Bildung von Kationenproduktphasen erfolgt durch einen gegenseitigen Teilchenstrom derart, daß Pb-Ionen in die ZnTe-Phase, Zn-Ionen in die Pb-Phase wandern. Bei Überschreitung der Löslichkeit von ZnSe in PbSe bzw. PbTe in ZnTe bilden sich Ausscheidungskeime, die zu Produktschichten zusammenwachsen.

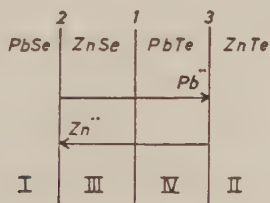
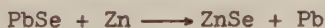


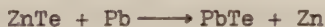
Abb. 34 a

Bei Vorhandensein solcher Produktschichten läßt sich der weitere Ablauf dadurch beschreiben, daß man an den Grenzen von Produkt- und Ausgangsphasen folgende Reaktionen annimmt:

An Phasengrenze 2 entstehen durch die Reaktion



Pb-Ionen, die nach rechts auswandern; an Phasengrenze 3 durch



Zn-Ionen, die nach links auswandern (s. Abb. 34a).

Bei gleichzeitiger Anionendiffusion entstehen Produktmischphasen $\text{Pb}(\text{Se},\text{Te})$ und $\text{Zn}(\text{Se},\text{Te})$. Unter stationären Bedingungen müssen dabei zwischen den Teilchenflüssen die Beziehungen bestehen: $J_{\text{Zn}} = -J_{\text{Pb}}$, $J_{\text{Te}} = -J_{\text{Se}}$.

Überwiegt die Anionendiffusion, so ist ein Auseinanderücken der Kationenproduktschichten unter Bildung einer dazwischenliegenden Anionendiffusionszone die Folge, wie es z.B. in Abb. 24c,d zu beobachten ist (s. Abb.34 b). Das Auseinanderrücken der Kationenproduktschichten aufgrund der Anionendiffusion kann folgendermaßen erklärt werden:

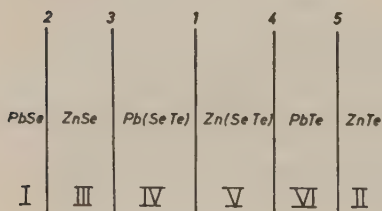


Abb. 34 b

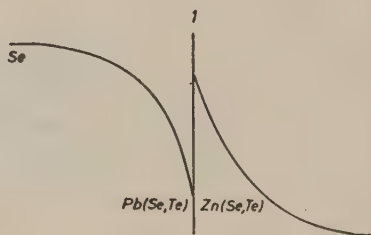


Abb. 34 c

Nimmt man an, daß die Anionendiffusion der beherrschende Diffusionsmechanismus ist, dann bilden sich zunächst Anionenmischphasen mit einem Konzentrationsprung an der ursprünglichen Phasengrenze (= PG 1) aus (s. Abb.34c). Wenn nun bei höheren Temperaturen Zn beweglich wird und in die angrenzende Te-reiche $\text{Pb}(\text{Se},\text{Te})$ -Phase einwandert, so kommt es überraschenderweise nicht in unmittelbarer Nachbarschaft der Phasengrenze zur Übersättigung an Zn und damit zur Ausscheidung einer Zn-Chalkogenidphase, sondern erst im Te-reichen Bereich der $\text{Pb}(\text{Se},\text{Te})$ Misch-

phase. Ursache dafür könnte eine abnehmende Löslichkeit für ZnSe mit steigendem Te-Gehalt der Pb(Se,Te)-Mischphase sein.

Eine entsprechende Deutung des beobachteten Verhaltens auf der Zn-Seite stößt insofern auf Schwierigkeiten, als man eigentlich erwarten würde, daß hier die Löslichkeit für PbTe bei hohem Se-Gehalt wegen der kleineren Gitterkonstanten und der höheren Ionizität niedriger liegen müßte. Daß trotzdem die Ausscheidungen erst im Te-reichen Bereich der Zn(Se,Te)-Mischphase erfolgen, muß seine Ursache im eigentlichen Diffusionsprozeß haben.

Als Erklärung käme eine erhöhte Diffusion im Phasengrenzbereich aufgrund einer polykristallinen Beschaffenheit der Se-reichen Mischphase in Frage, was jedoch unwahrscheinlich ist, da ein ganz entsprechendes Verhalten auch im System PbSe/CdTe (Abschn.VIII.D.) beobachtet wird. Das Verhalten in der Zn-Chalkogenidphase legt daher die Annahme nahe, daß hier die Pb-Konzentration zunächst mit steigendem Te-Gehalt ansteigt, was einer Bergaufdiffusion im Se-reichen Mischphasenbereich entsprechen würde, und daß es erst beim Erreichen einer bestimmten Pb-Konzentration zur Ausscheidung der Produktkeime kommt.

Mit zunehmender Temperzeit werden die Mischphasen IV (Pb(Se,Te)) und V (Zn(Se,Te)) breiter, d.h. die Begrenzungen 3 und 4 rücken weiter auseinander (vergl. die Proben bei 600°C, Abb. 24c,d); dies bedeutet, daß gleichzeitig mit dem Fortschreiten der Phasengrenzen 2 und 5 nach außen ein Abbau der Produktphasen III (ZnSe) bzw. VI (PbTe) an den Grenzen 3 bzw. 4 erfolgt.

Dies ist aufgrund der fortschreitenden Anionendiffusion erklärlich, wenn man annimmt, daß es erst zur Ausscheidung der neuen Produktphasen kommt, wenn der Gehalt des eindiffundierenden Chalkogens auf einen bestimmten kritischen Wert abgesunken ist. Mit sich verflachenden

Chalkogenprofilen wird dieser Ort immer weiter in die Ausgangsphase hineinwandern.

Der beschriebene Effekt ist bei den Proben des undotierten Systems bei 600° und 700°C bereits vorherrschend und wird auch, wie schon erwähnt, im System PbSe/CdTe beobachtet (s. Abschn.VIII.D., S.125).

Für die Kinetik der Reaktion sind von entscheidender Bedeutung die absoluten und relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilchen in den verschiedenen an der Reaktion beteiligten Phasen, denn durch sie wird ja der vorherrschende Charakter der Reaktion bestimmt und damit nach dem vorab festgestellten die Morphologie der Produktphasen.

Die Größenverhältnisse der an der Reaktion beteiligten Diffusionskoeffizienten können durch Temperaturänderung beeinflusst werden, wofür das Temperaturverhalten des undotierten PbSe/ZnTe-Systems ein Beispiel ist, oder aber in wirksameren Maße durch Dotierung der Reaktionspartner, wie die Ergebnisse in Abschnitt II, S.94 ff. zeigen.

Die im undotierten System mit steigender Temperatur relativ zur Kationendiffusion schneller zunehmende Anionendiffusion kann aufgrund der Beziehung

$$D \sim e^{-\Delta G/RT}$$

durch die Annahme erklärt werden, daß die Aktivierungsenergie im ersten Fall kleiner ist als im zweiten Fall; dies muß zumindest für die Phase gelten, in welcher der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Anionendiffusion abläuft. Die Frage, in welcher Phase dieser Vorgang liegt, hängt im wesentlichen vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten in den einzelnen Phasen ab. In jeder Phase bestimmt dabei das langsamere Teilchen die Interdiffusion.

Im vorliegenden quasistöchiometrischen System PbSe/ZnTe dürfte die Diffusion des Te in ZnTe der geschwindigkeits-

bestimmende Schritt der Anionendiffusion sein, wegen der vermutlich wesentlich geringeren thermischen Defektdichte in ZnTe verglichen mit PbSe. Ein Indiz dafür ist auch, daß der im Pb(Se,Te)-System für $c_{\text{PbTe}} = 0.5$ bei 750°C beobachtete Wert des Interdiffusionskoeffizienten der Anionen von $\approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (Tab.8) im System Zn(Se,Te) nach Blomer /18/ erst bei $\approx 950^{\circ}\text{C}$ erreicht wird. Auch die Tatsache, daß sich die Anionendiffusion durch Te-Dotierung von ZnTe erhöhen läßt, ist ein Hinweis dafür, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Anionendiffusion im undotierten System auf der ZnTe-Seite liegt.

Zur weiteren Diskussion s. Kap.IX.B., S.172ff, wo der Vergleich mit dem System PbSe/CdTe durchgeführt wird.

b) Diffusionsmechanismus und Defektstruktur in ZnTe

Die Abhängigkeit der Reaktion von der Dotierung kann eine Folge der Änderung der Defektstruktur und eine Folge der Änderung des Diffusionsmechanismus in den dotierten Phasen sein. Aus den Auswirkungen der Dotierung auf die Reaktion und die Diffusion in den einzelnen Phasen lassen sich daher Rückschlüsse auf diese beiden Faktoren ziehen.

Die bei Te-Dotierung der ZnTe-Kristalle auftretende starke Anionendiffusion (Abschn.2.a), S.94) ist durch die Annahme eines Chalkogen-Zwischengittermechanismus in ZnTe zu erklären. Bei der Dotierung wird nach



die Anzahl der Zwischengitterdefekt erhöht, was nach

$$D = D_1^* \cdot [\text{Te}_1] \quad (\text{s.Kap.I, S.17})$$

eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten zur Folge hat. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen von Tracer-

und Interdiffusionsmessungen in /9/ und /18/ überein. Am wahrscheinlichsten ist ein Zwischengitterstoßmechanismus ("Interstitialcy"-Mechanismus), bei dem das Zwischengitter-Te ein benachbartes Te im normalen Gitter ins Zwischengitter stößt und sich selbst an dessen Stelle setzt. Wegen der geringen Ionizität des ZnTe-Gitters kommt eine Diffusion über neutrale Zwischengitterdefekte in Frage.

Im Zn-dotierten System PbSe/ZnTe(Zn) wird bei 500° und 550°C ebenso wie bei Te-Dotierung fast reine Anionendiffusion beobachtet, mit dem Unterschied, daß die Diffusionskoeffizienten hier um ca. 2 Größenordnungen niedriger liegen als im chalkogendotierten System (s.Tab.23, S.99). Dies kann wohl kaum auf einen quantitativen Effekt der Verringerung der Zwischengitterkonzentration der Anionen bei Annahme von noch vorherrschender Zwischengitterdiffusion beruhen, denn im quasistöchiometrischen Fall, bei dem die Zwischengitterkonzentration der Anionen dann ja höher sein müßte als bei Zn-Dotierung, wird im wesentlichen Kationendiffusion beobachtet. Dies bedeutet, daß trotz qualitativ gleichen Verhaltens in Te-dotierten und im Zn-dotierten System unterschiedliche Diffusionsmechanismen vorliegen müssen.

Das Hauptproblem ist, warum bei Zn-Dotierung die Kationendiffusion nicht überwiegt. Da Zn im Zwischengitter die Kationendiffusion erhöhen würde, muß angenommen werden, daß das überschüssige Zn bei Zn-Dotierung vorwiegend auf normalen Gitterplätzen eingebaut wird nach



Daraus läßt sich folgern, daß Schottky-Fehlordnung vorherrschend ist

$$K_\text{S} \gg K_\text{F} . \quad (\text{s. auch /18/})$$

Dazu müßte ein nicht zu vernachlässigender Teil Anti-Frenkel-Fehlordnung hinzukommen, da die Anionendiffusion mit der Anionendotierung ja zunimmt. Es gelten dabei die

Gleichungen

$$[V_{Zn}] = \frac{K_S}{[V_{Te}]} \quad \text{Schottky-Fehlordnung ,}$$

$$[Te_i] = \frac{K_{AF}}{[V_{Te}]} \quad \text{Anti-Frenkel-Fehlordnung ,}$$

$$[Zn_i] = \frac{K_F}{K_S} \cdot [V_{Te}] \quad \text{aus Schottky- und Frenkel-Fehlordnung ,}$$

wobei im stöchiometrischen Fall gilt :

$$[V_{Te}] = \left(\frac{K_S + K_{AF}}{1 + K_F/K_S} \right)^{\frac{1}{2}} .$$

Zn-Dotierung bewirkt Erzeugung von Anionenleerstellen nach Gl.(b), so daß die Anionen nun über Leerstellen wandern und nicht wie im Te-dotierten Fall über Zwischengitterdefekte. Daß der Diffusionskoeffizient bei Zn-Dotierung gegenüber dem chalkogendotierten System so stark verringert wird, stimmt mit den Beobachtungen von Blomer /18/ überein, wonach sich die Anionen-Diffusionskoeffizienten im System Zn(Se,Te) beim Übergang von Chalkogen- zu Metalldotierung um ≈ 2 Größenordnungen verringern.

Daß im Te-dotierten System PbSe/ZnTe(Te) bei niedrigen Temperaturen keine Kationenleerstelldiffusion beobachtet wird, liegt wahrscheinlich an dem großen Unterschied des dafür maßgeblichen Diffusionskoeffizienten im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten für Anionen-Zwischengitterdiffusion bei derselben Temperatur. So liegt bei 500°C der nach Tabelle 22, S.97 abgeschätzte Anionendiffusionskoeffizient bereits bei einer Größe, die nach Blomer /18/ die Kationendiffusion im System ZnTe/CdTe erst bei $\approx 900^\circ\text{C}$ erreicht.

Erst bei höheren Temperaturen kommt es im System PbSe/ZnTe(Te) zu zusätzlicher Kationendiffusion über Leerstellen.

c) Diffusion in PbSe

Die hier gefundenen Ergebnisse, nämlich Erhöhung der Beweglichkeit von Se durch Se-Dotierung und Einschränkung der Anionendiffusion durch Pb-Dotierung stimmen mit den in Kap.VI gefundenen Ergebnissen bezüglich der Defektstruktur und des Diffusionsmechanismus im System PbSe/PbTe überein.

4. Einfluß von Fremddotierung auf die Diffusion im System PbSe/ZnTe

a) Reaktionen mit fremddotiertem ZnTe

Bei Dotierung mit 0.4 at % Al (schwache n-Leitung) erhält man bei 500°C nach 128 h Temperzeit eine Kationenreaktionszone derselben Breite wie im undotierten Fall ($\approx 7\mu$), und auch bei 600°C ist keine Steigerung gegenüber dem undotierten Fall zu erkennen, was man jedoch nach den Ergebnissen in /18/ erwarten sollte. Erst bei 700°C zeigt sich eine Verstärkung der Kationendiffusion insofern, als nun die ZnSe-Ausscheidungen im Gegensatz zum undotierten Fall zu einer kompakten Schicht zusammengewachsen sind.

Dotierung mit ≈ 0.08 at % Bi (n-Leitung) bewirkt auch bei 600° und 700°C vorwiegend Kationendiffusion, wie aus den im optischen Bild auftretenden Kationen-Produktschichten zu erkennen ist.

Dotierung mit ≈ 0.5 at % In (n-Leitung) hat ein Überwiegen von Kationendiffusion zur Folge (s. Abb.35). Bemerkenswert ist hier die weit in die PbSe-Phase hineinreichende Anionendiffusionszone, die auf der Einwanderung von In in PbSe beruht (s. Kap.VI.E., S.71).

Dotierung mit ≈ 0.4 at % Ag (p-Leitung) bewirkt bei 500°C die Bildung paralleler Kationen-Produktschichten. Auch bei 600°C überwiegt der Kationenaustausch (s. Abb. 36), obwohl nun auch die Anionen diffundieren.

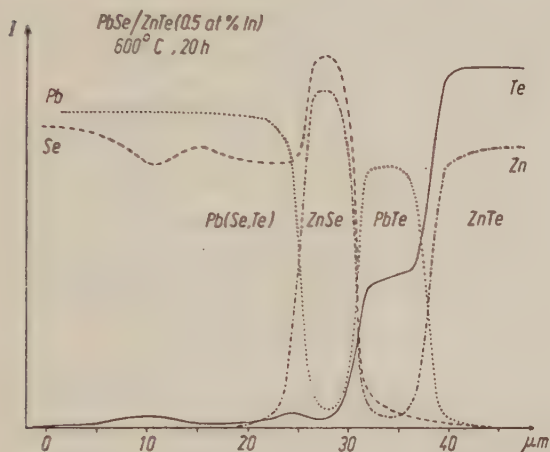


Abb. 35

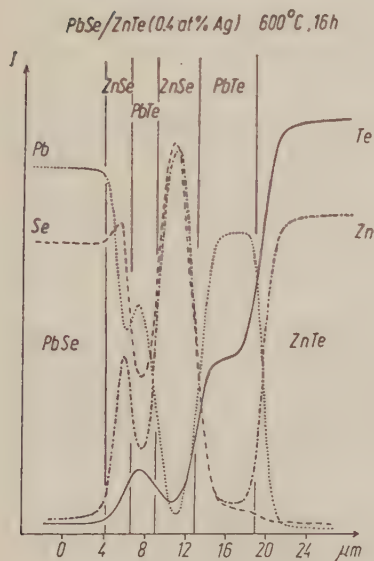


Abb. 36

Abb. 35 bzw. 36

Linescanning-Profil im System PbSe/ZnTe bei In- bzw. Ag-Dotierung von ZnTe
Reaktionspartner: Einkristalle

b) Reaktionen mit fremddotiertem PbSe

Dotierung mit ≈ 0.45 at % Bi ergibt bei 500° und 600°C fast reine Anionendiffusion (s. Abb. 37 a,b) im Gegensatz zum undotierten Fall (s. Abb. 24a-c, S.90). Die eingezeichneten Konzentrationskurven in Abbildung 37c sind mit der experimentellen Reaktionskonstanten $P = 24.6$ sowie den angepaßten Werten

$$D_{\text{I}} = 4.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad D_{\text{II}} = 2.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \text{bzw.}$$

$$D'_{\text{I}} = 6.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad D'_{\text{II}} = 3.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

berechnet, wobei D_{I} bzw. D'_{I} innerhalb der Fehlergrenze mit dem im System PbSe(Bi-dotiert)/PbTe(Bi-dotiert) (s. Kap.VI.E.) bestimmten Diffusionskoeffizienten von

$$7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec} (c_{\text{PbTe}} = 0.5) \text{ übereinstimmt.}$$

Dotierung mit ≈ 0.9 at % In zeigt bei 500°C ebenfalls fast reine Anionendiffusion (s. Abb.38). Die Halbwertsbreite l der Reaktionszone in der Pb-Phase ist mit $\approx 15 \mu\text{m}$ deutlich breiter als im Fall der Bi-Dotierung ($4 \mu\text{m}$), was nach der Beziehung $l \sim \sqrt{D}$ unter Verwendung des in Abbildung 37c bestimmten Wertes von D_{I} (Bi-dot.) einen abgeschätzten Diffusionskoeffizienten von

$\approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in der Pb-Phase ergibt, der etwas über dem im System PbSe(In-dotiert)/PbTe(In-dotiert) bestimmten Wert von $\approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (s. Kap.VI.E.) liegt; dies ist natürlich mit eine Folge der im vorliegenden Versuch verwendeten höheren Dotierung von PbSe (≈ 0.9 at % In gegenüber ≈ 0.35 at % In).

Auch bei 600°C ist vorwiegend Anionendiffusion zu beobachten. Die Gesamtbreite der Reaktionszone beträgt bei 20 h $\approx 50 \mu\text{m}$, ist also wesentlich breiter als im undotierten Fall ($\approx 18 \mu\text{m}$) und im Bi-dotierten Fall ($\approx 20 \mu\text{m}$).

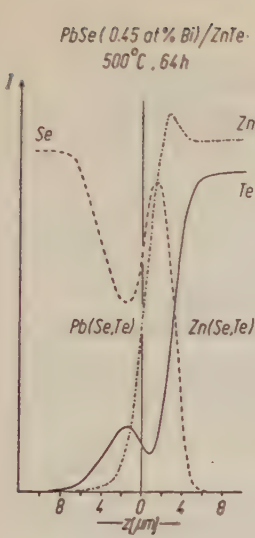


Abb. 37 a

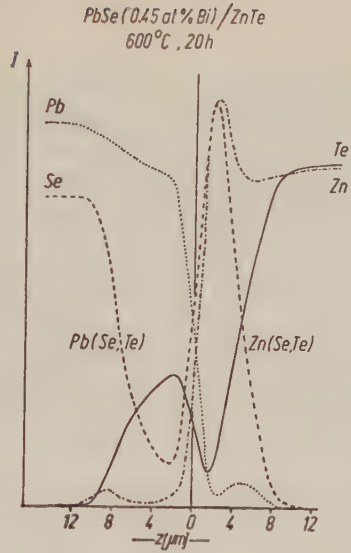


Abb. 37 b

Abb. 37 a, b: Linescanning Profile im System PbSe(Bi-dotiert)/ZnTe; $z = 0$ Phasengrenze
Reaktionspartner: Einkristalle

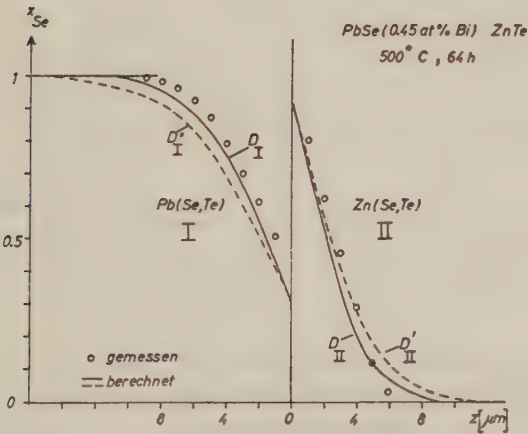


Abb. 37 c: Se-Konzentrationsprofil im System PbSe(Bi-dotiert)/ZnTe bei 500°C, 64 h
Theoret. Kurven berechnet nach Gl.(14), S. 10

Dotierung mit ≈ 1 at % Ag zeigt bei 500°C und 64 h eine sehr schmale, optisch gerade noch wahrnehmbare Diffusionszone (1 Phasengrenze), die von der Sonde nicht mehr aufgelöst wird.

Die Reaktionszone bei 600°C , 20 h ist $\approx 10\mu\text{m}$ breit und läßt reine Anionendiffusion erkennen (s. Abb.39).

Die in den Systemen mit reiner Anionendiffusion bestimmten Werte für die Gleichgewichtskonstanten und die freien Reaktionsenthalpien sind in Tab. 25, S.121 zusammen mit den an anderen Systemen bestimmten Werten aufgeführt.

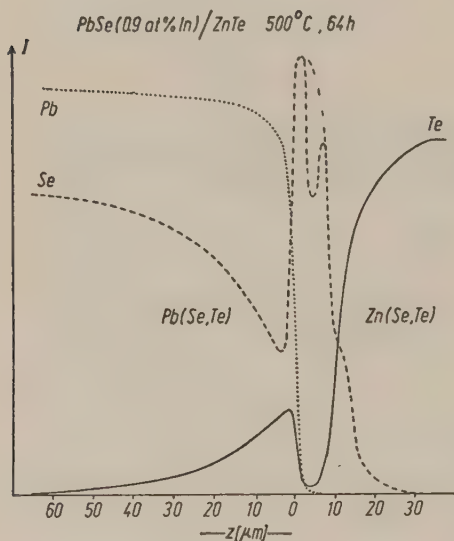


Abb. 38

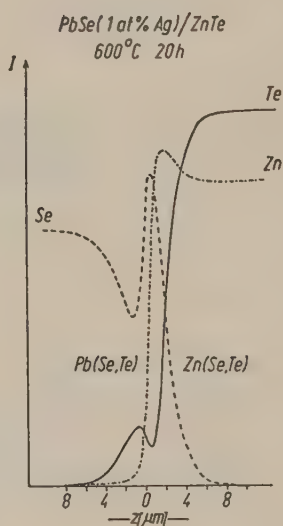


Abb. 39

Abb. 38 bzw. 39

Linescanning-Profil im System PbSe/ZnTe bei In- bzw. Ag-Dotierung von PbSe; $z = 0$ Phasengrenze;

Reaktionspartner: Einkristalle

c) Diskussion

α.) Reaktion mit fremddotiertem ZnTe

Bei Dotierung mit Bi und In wird vorherrschend Kationen-diffusion festgestellt; dies ist konsistent mit der Annahme eines Einbaumechanismus nach dem Schema



wodurch zusätzlich Kationenleerstellen geschaffen werden. Damit wird das im Fall der In-Dotierung am System Zn(Se,Te) gefundene Ergebnis bestätigt (s. Kap.VII,S.77).

Daß bei Al-Dotierung bei tieferer Temperatur (500° und 600°C) kein Effekt beobachtet wird, obwohl nach den Ergebnissen von Blomer /18/ und nach Kapitel VII derselbe Einbaumechanismus (a) zu erwarten wäre, ist wahrscheinlich einer starken Assoziation nach



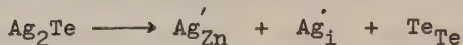
zuzuschreiben. So wird von Aven /16/ angenommen, daß in ZnTe bis zu 90 % der Al-Donatoren durch Bildung von $(Al_{Zn} V_{Zn})^*$ -Zentren selbst-kompensiert werden.

Der bei 700°C beobachtete Effekt läßt sich auf einen Rückgang dieser Assoziation mit steigender Temperatur zurückführen.

Der Einbaumechanismus nach (a) stützt das aufgrund der Ergebnisse bei Eigendotierung (s. Abschn.3 b, S.111) für $T \leq 600^\circ C$ aufgestellte Modell von überwiegender Schottky-Fehlordnung in ZnTe.

Überraschend ist daher der bei Ag-Dotierung erhaltene Befund einer Zunahme der Kationendiffusion, zumal von Reynolds und Stevenson /29/ keine Beeinflussung der Zn-Diffusion in ZnTe durch Dotierung mit ≈ 0.25 at % Ag festgestellt wird. Geht man davon aus, daß die Pb-Diffu-

sion in ZnTe hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Kationenreaktion ist, so könnte man den beobachteten Effekt höchstens dadurch erklären, daß durch einen Einbau gemäß



eine Aufweitung des Gitters durch Zwischengitterdefekte Ag'_1 erfolgt, wodurch die Diffusion der Pb-Ionen etwas erleichtert wird.

β_3 Reaktion mit fremddotiertem PbSe

Die vorherrschende Anionendiffusion bei In- und Bi-Dotierung der PbSe-Ausgangsphase steht in Einklang mit den in Kapitel VI. E. am System Pb(Se,Te) gefundenen Ergebnissen, aus denen auf eine bevorzugte Schaffung von Zwischengitterdefekten durch die Dotierung geschlossen wurde.

Die im Vergleich zur In- und Bi-Dotierung schwächere Diffusion der Anionen bei Ag-Dotierung läßt hier in Übereinstimmung mit Kapitel VI.E., S.76 eine Diffusion über Anionenleerstellen plausibel erscheinen.

5. Freie Reaktionsenthalpie und Diffusionsmechanismus

In Tabelle 25 sind die für verschiedene Systeme bestimmten Werte der freien Reaktionsenthalpie ΔG° aufgeführt. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Unsicherheiten bei der Extrapolation der Profile. Man erkennt, daß die Werte bei den einzelnen Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Art des Systems und von der Dotierung sind. Dies deutet darauf hin, daß man es in allen Fällen tatsächlich mit einer Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze zu tun hat.

T°C	Reaktions-partner	Dotierung	P	$\Delta G_{\text{exp}}^{\circ}$ kcal/Mol	$\Delta G_{\text{ber}}^{\circ}$ kcal/Mol
450	E - E	ZnTe(Te-dot.)	25	-4.8 $\begin{smallmatrix} +1 \\ -1.5 \end{smallmatrix}$	-4.9
500	Mischg. 05-05		28.6	-5.15 $\pm$ 1	
			20	-4.6 $\begin{smallmatrix} +1 \\ -1.5 \end{smallmatrix}$	
			46	-5.9 $\pm$ 1.5	
			29.5	-5.2 $\pm$ 1.5	
	poly-poly		49.5	-6.0 $\pm$ 1.5	
	poly-E		25.7	-5.0 $\pm$ 1.5	
	E - E	ZnTe(Te-dot.)	45.6	-5.85 $\pm$ 1	
	E - E	PbSe(In-dot.)	47.9	-5.95 $\begin{smallmatrix} +1 \\ -1.5 \end{smallmatrix}$	
	E - E	PbSe(Bi-dot.)	24.6	-4.9 $\pm$ 1	
	E - E	ZnTe(Zn-dot.)	76	-6.65 $\pm$ 1	
550	Mischg. 05-05		86	-7.3 $\pm$ 1.5	
			36.8	-5.5 $\pm$ 1	
	poly-poly		45.7	-6.25 $\begin{smallmatrix} +1 \\ -1.5 \end{smallmatrix}$	
	E - E	ZnTe(Te-dot.)	81	-7.2 $\pm$ 1	
	E - E	ZnTe(Zn-dot.)	71.5	-7.0 $\pm$ 1.5	
600	Mischg. 05-05		115	-8.25 $\pm$ 1.5	
	poly-poly		177	-9.0 $\begin{smallmatrix} +1.5 \\ -2 \end{smallmatrix}$	
	E - E	ZnTe(Te-dot.)	210	-9.3 $\begin{smallmatrix} +1.5 \\ -2 \end{smallmatrix}$	

Tab. 25: Freie Reaktionsenthalpien im System PbSe/ZnTe

(Fortsetzung der Tabelle und Erklärung der Abkürzungen auf der folgenden Seite)

T°C	Reaktionspartner	Dotierung	P	ΔG_{exp}° kcal/Mol
600	E - E	ZnTe(Te-dot.)	96.5	-8.0 ± 2
	E - E	ZnTe(Zn-dot.)	64.5	-7.25 ± 2
	E - E	PbSe(Ag-dot.)	25	-5.6 ± 0.5 -2
	E - E	PbSe(Bi-dot.)	166	-8.9 ± 2
650	E - E	ZnTe(Te-dot.)	100	-8.0 ± 2.5
670	Mischg. 05-05		209	-9.3 ± 2
(700	E - E	ZnTe(Te-dot.)	31	-7.1 ± 2.5)

Tab. 25 (Fortsetzung): Freie Reaktionsenthalpien im System PbSe/ZnTe

E - E: beide Reaktionspartner Einkristalle

E - poly: PbSe-Einkristall und polykristallines CdTe

poly - E: polykristallines PbSe und CdTe-Einkristall

poly-poly: beide Reaktionspartner polykristallin

Mischg. 05-05: Reaktionspartner $Pb(Se_{0.5}Te_{0.5})$ und $Cd(Se_{0.5}Te_{0.5})$

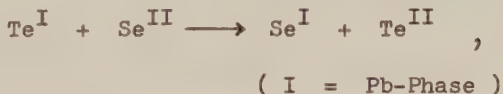
Betrachtet man den Temperaturverlauf von ΔG , so erkennt man eine Zunahme mit steigender Temperatur. Die Werte entfernen sich weiter von dem nach Literaturwerten berechneten Wert $\Delta G_{\text{ber.}}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ}$, der wegen des kleinen Betrags von ΔS relativ temperaturunabhängig ist; d.h. die 1. Ulich'sche Näherung (s. S.8) ist offensichtlich nicht mehr anwendbar. Möglicherweise spielt hier eine starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen eine Rolle.

6. Reaktion in Richtung positiver freier Enthalpie im System PbTe/ZnSe

Geht man von quasistöchiometrischen PbTe- und ZnSe-Einkristallen als Reaktionspartnern aus, so liegt das Gleichgewicht der Reaktion nun auf der Seite der Ausgangsphasen. Daß hier überhaupt ein Austausch an der Phasengrenze stattfindet, liegt an der durch die gegenseitige Eindiffusion bewirkten Entropieerzeugung:

$$\left. \frac{dS}{dt} \right|_{z=0} = \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \sum_i J_i^{\alpha} X_i^{\alpha} > 0. \quad \begin{matrix} \alpha = \text{I, II} \\ i = \text{A}^1, \text{A}^2 \end{matrix}$$

Bei Anionendiffusion läßt sich die Reaktion formal analog zu Gl.(36a, S.86) schreiben als



wobei die Reaktionskonstante sich aus den Phasengrenzkonzentrationen ergibt zu

$$\rho' = \frac{x_{\text{Se}}^{\text{I}} \cdot (1 - x_{\text{Se}}^{\text{II}})}{x_{\text{Se}}^{\text{II}} \cdot (1 - x_{\text{Se}}^{\text{I}})} < 1,$$

was dem reziproken Wert der Reaktionskonstante im Fall der ursprünglichen Reaktionsrichtung entspricht.

Es werden Versuche bei 600° und 700°C durchgeführt. Dabei zeigt sich in beiden Fällen bei Verwendung von quasi-stöchiometrischen Kristallen reine Anionendiffusion (s. z.B. Abb.40).

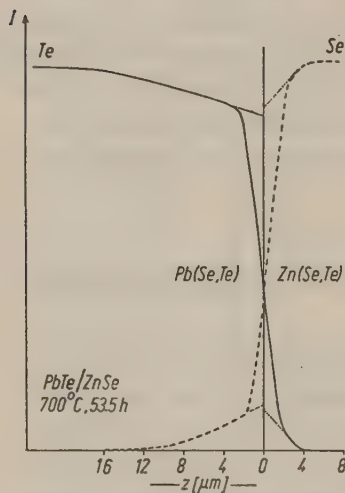


Abb. 40

Linescanning-Profile im System PbTe/ZnSe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung bei 700°C, 53,5 h;
z = 0 Phasengrenze
Reaktionspartner: Einkristalle

Aus den Gleichgewichtskonstanten läßt sich nach

$$\Delta G^\circ \approx -A_0 = -RT \ln \left(\frac{1}{P'} \right)$$

die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion in der "normalen" Richtung bestimmen; man erhält die folgenden Werte:

T °C	P'	$\Delta G^\circ \left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$
600°	$1.25 \cdot 10^{-2}$	-7.6 ± 3
700°	$1.45 \cdot 10^{-2}$	-8.2 ± 3

Tab. 26

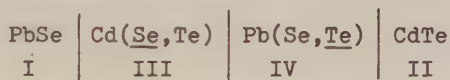
Sie stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den in Tabelle 25 angegebenen Ergebnissen überein.

D. System PbSe/CdTe

1. Reaktionen zwischen Kristallen der Zusammen- setzung minimalen Dampfdrucks

Der Temperaturbereich der Messungen erstreckt sich von 500° - 700°C . In Abbildung 41 a,b,c,d sind die geglätteten Profile für Reaktionen bei 500° , 600° , 650° und 700°C angegeben.

Bei 500°C , 64 h wird vorwiegend Kationenreaktion mit den aufeinanderfolgenden Schichten



unter Auftreten von 3 Phasengrenzen beobachtet (s.Abb.41a). Man hat ein ähnliches Bild wie im System PbSe/ZnTe bei derselben Temperatur (vergl. Abb.24a, S.90). Die schmalen Produktschichten ($\approx 3 \mu\text{m}$) werden von der Mikrosonde quantitativ nicht mehr völlig aufgelöst, doch ist das Auftreten einer fast reinen Cd- bzw. Pb-Phase aufgrund der geringen gegenseitigen Löslichkeiten von Cd- und Pb-Chalkogeniden bei dieser Temperatur (s. Abschn.VIII.A., S.81) sehr wahrscheinlich.

Bei 600°C tritt zur vorherrschenden Kationendiffusion nun auch Anionendiffusion hinzu (s.Abb.41 b). Die Produktschichten zeigen bei längeren Temperzeiten im Bereich der Anionendiffusion eine etwas aufgelockerte Struktur (s. Abb.42a).

Bei 650°C , 5 h nimmt die Anionendiffusion deutlich zu (s. Abb.41 c), während die Cd-reiche Produktphase III relativ schmaler geworden ist und an vielen Stellen sogar verschwindet. Die PbTe-reiche Phase IV ist hier nicht als Kationen-Produktphase zu verstehen, sondern als Ergebnis der Anionendiffusion, d.h. das Pb-Untergitter gehört hier, wie das optische Bild zeigt, im wesentlichen dem ursprüng-

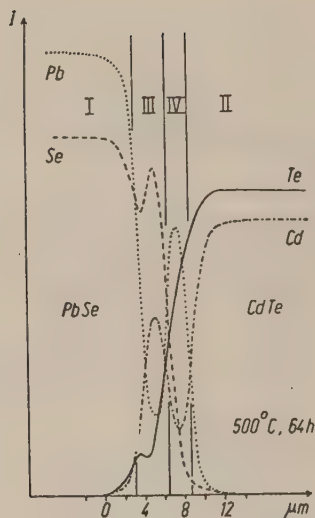


Abb. 41 a

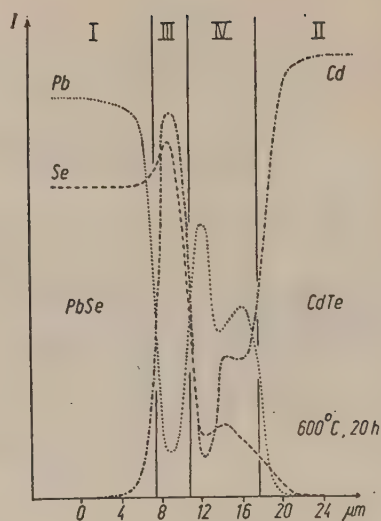


Abb. 41 b

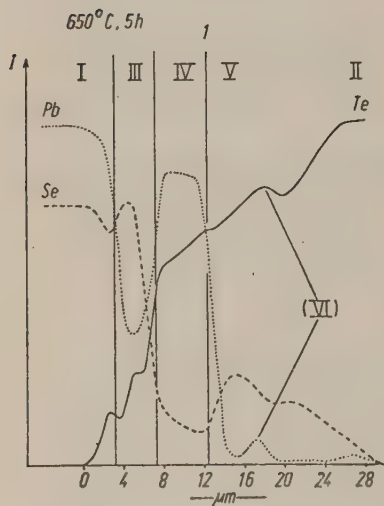


Abb. 41 c

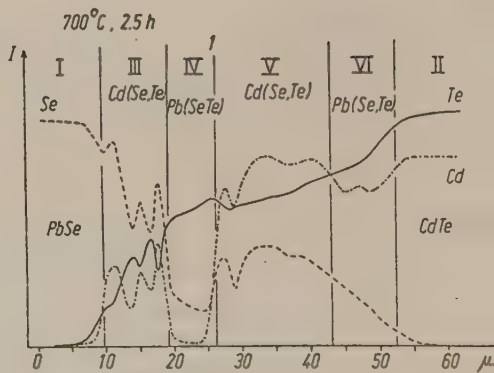


Abb. 41 d

Abb. 41 a, b, c, d: Linescanning-Profil im System PbSe/CdTe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung bei den Temperaturen 500°, 600°, 650° und 700°C
Reaktionspartner: Einkristalle

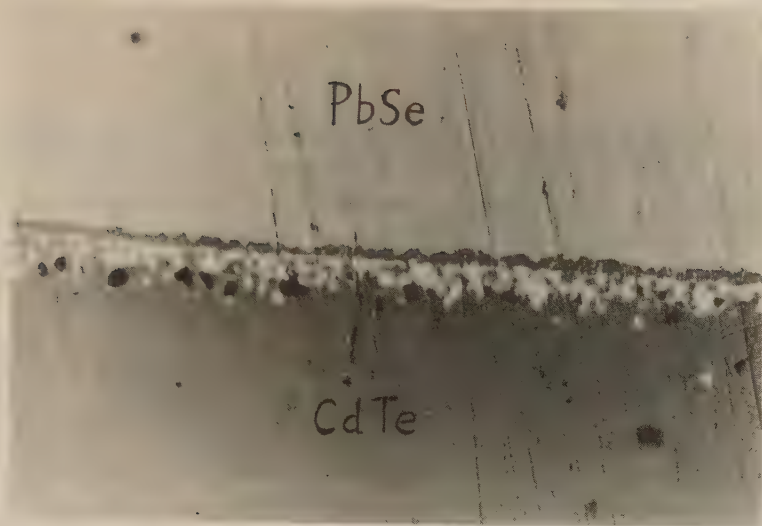


Abb. 42 a

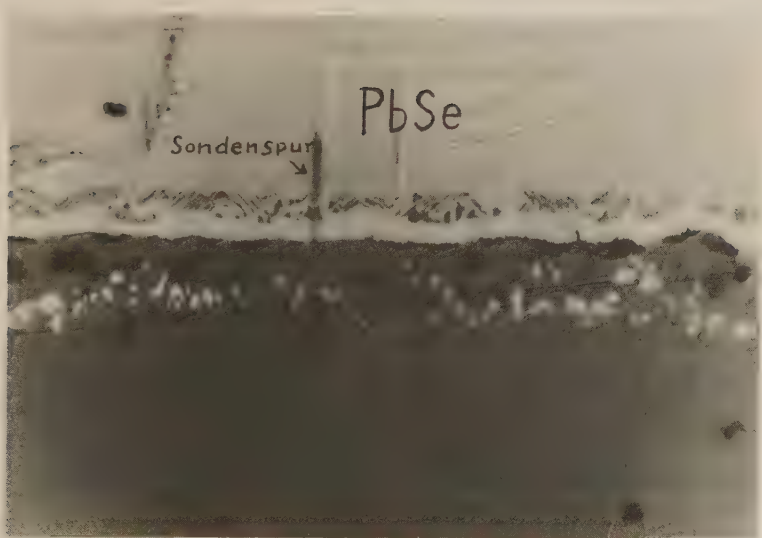


Abb. 42 b

Abb. 42 a, b

Reaktionsschichten bei der doppelten Umsetzung zwischen
quasistöchiometrischen PbSe- und CdTe-Einkristallen

a) $T = 600^{\circ}\text{C}$, $t = 20 \text{ h}$

b) $T = 700^{\circ}\text{C}$, $t = 2.5 \text{ h}$

lichen PbSe-Gitter an. Das Pb-reiche Reaktionsprodukt VI ist in Form von einzelnen Ausscheidungen in der Cd(Se,Te)-Phase zu erkennen.

An der Phasengrenze 1 findet ein Anionenkonzentrations-sprung statt, der einer Gleichgewichtskonstanten $P > 4.5$ entspricht, woraus ein $\Delta G^\circ < - 2.8 \text{ kcal/Mol}$ folgt.

Man hat hier also prinzipiell ein ähnliches Bild wie bei den Proben höherer Temperatur im System PbSe/ZnTe, wo sich bei überwiegender Anionendiffusion eine zentrale Anionendiffusionszone aufbaut, an deren Rändern die Kationenreaktionsprodukte auftreten (vergl. Kap. VIII.C., S.92 ff bzw. 108 ff).

Bei 700°C , 2.5 h ist die Breite der Reaktionszone mit $\approx 35 \mu\text{m}$ auf annähernd das Doppelte des vorigen Falles angewachsen. Der beherrschende Vorgang ist hier die Anionendiffusion, wobei wiederum die stark aufgelockerten Kationen-Produktphasen III und VI gegen den Rand der Anionendiffusionszonen IV und V verschoben sind (s. Abb. 41d). Aus dem Anionenkonzentrationsprung an der Phasengrenze 1 ergibt sich $P > 4.8$ und $\Delta G^\circ < - 3.1 \text{ kcal/Mol}$. Die Abscheidung der Cd-reichen Produktphase III innerhalb der Pb-Chalkogenidmatrix I und IV erfolgt häufig in Form paralleler, voneinander getrennter Lamellen, die vorwiegend nach zwei Vorzugsrichtungen orientiert sind (s. Abb. 42b). Dies deutet darauf hin, daß es sich hier um eine topotaktische Reaktion handelt, d.h. daß die Abscheidung von der Gitterstruktur der Pb-Chalkogenidphase beeinflußt ist.

Wachstum der Reaktionsschichten bei 600°C

Es werden Versuche bei verschiedenen Temperzeiten durchgeführt. Wählt man die Gesamtbreite l der Produktschichten III und IV als Maß für die Geschwindigkeit der

Reaktion und trägt man l^2 gegen die Temperzeit t auf (s. Abb. 43), so ergibt sich annähernd ein parabolisches Wachstumsgesetz. Die Reaktionskonstante k aus der Beziehung $l^2 = k \cdot t$ bestimmt sich zu

$$k = 1.65 \cdot 10^{-11} \text{ [cm}^2\text{/sec] .}$$

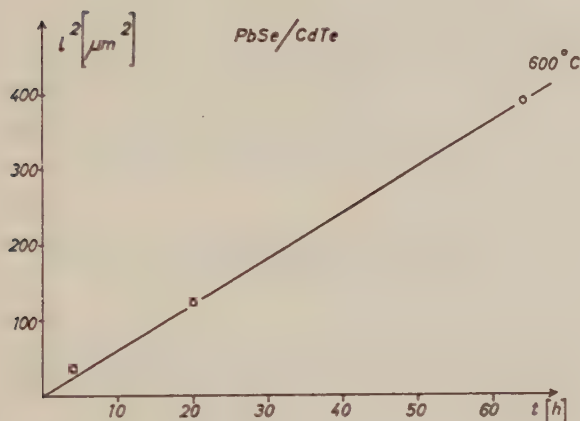


Abb. 43

Parabolisches Zeitgesetz für das Wachstum der Reaktionsschichten im System PbSe/CdTe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung

2. Einfluß der Eigendotierung auf die Reaktion zwischen PbSe und CdTe

a) Reaktionen mit eigendotiertem CdTe

α .) System PbSe/CdTe(Te-dotiert)

In diesem System wird ähnlich wie bei PbSe/ZnTe(Te) (s. Abschn. VIII.C.2, S.94) nach vergleichsweise kurzen Temperzeiten im Temperaturbereich bis 600°C im Gegensatz zum quasistöchiometrischen System vorwiegend reine Anionendiffusion beobachtet (s. Abb.44 a,b,c,d). Ab 650°C tritt an manchen Stellen Kationendiffusion hinzu.

Bei 450°C beträgt die Gesamtbreite der Diffusionszone nach 7 h bereits $\approx 40 \mu\text{m}$,
bei 500°C nach 3 h $\approx 40 \mu\text{m}$,
gegenüber einer $\approx 6 \mu\text{m}$ breiten Kationenreaktionszone bei 500°C nach 64 h im quasistöchiometrischen Fall.

Die aus den Phasengrenzkonzentrationen berechneten Werte von P und ΔG° stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten des polykristallinen Mischsystems Pb(Se_{0.5}Te_{0.5})/Cd(Se_{0.5}Te_{0.5}) überein und sind in Tabelle 29 zusammen mit den anderen Ergebnissen angeführt.

Die in Abbildung 44 d eingezeichneten Kurven geben das Ergebnis einer Berechnung des Konzentrationsprofils für 450°C unter Verwendung des experimentellen Wertes für P=26.3 und der in Tabelle 27 angegebenen angepaßten Diffusionskoeffizienten D_I und D_{II} bzw. D'_I und D'_{II} wieder.

D_I	D_{II}	D'_I	D'_{II}	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$
$3 \cdot 10^{-11}$	$2.15 \cdot 10^{-11}$	$1.55 \cdot 10^{-11}$	$1.1 \cdot 10^{-11}$	

Tab. 27

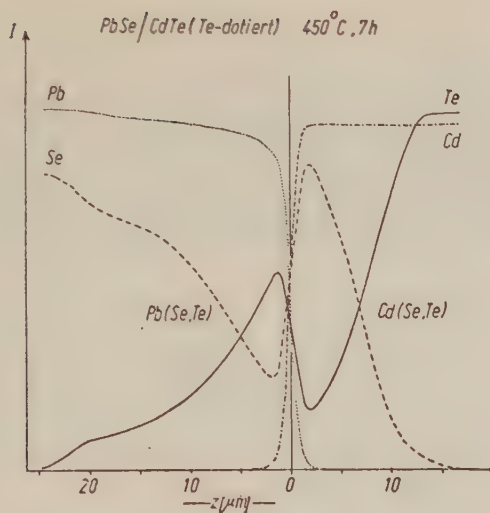


Abb. 44 a

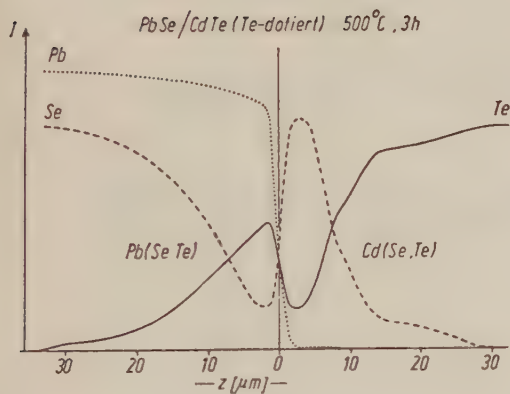


Abb. 44 b

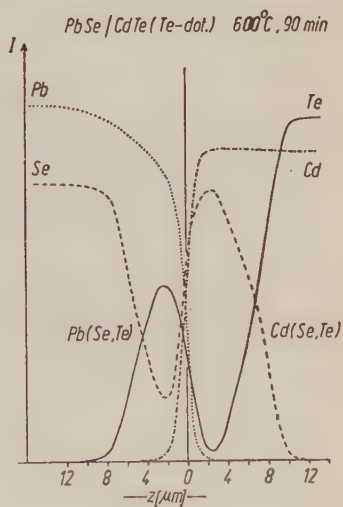


Abb. 44 c

Abb. 44 a, b, c

Linescanning-Profil im System $PbSe/CdTe(Te\text{-dotiert})$;

$z = 0$ Phasengrenze; Reaktionspartner: Einkristalle

Die benötigten Werte für D_I und D_{II} liegen in der Größenordnung des Interdiffusionskoeffizienten im chalcogen-dotierten System $PbSe(Se\text{-}dot.)/PbTe(Te\text{-}dot.)$, $D^x \approx D^c \approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ($c_{PbTe} = 0.5$), was auf einen Dotierungseffekt der $Pb(Se,Te)$ -Mischphase infolge der Dotierung von $CdTe$ hinweist, ähnlich wie beim $PbSe/ZnTe(Te)$ -System. (Vergl. Tab.22, S.97)

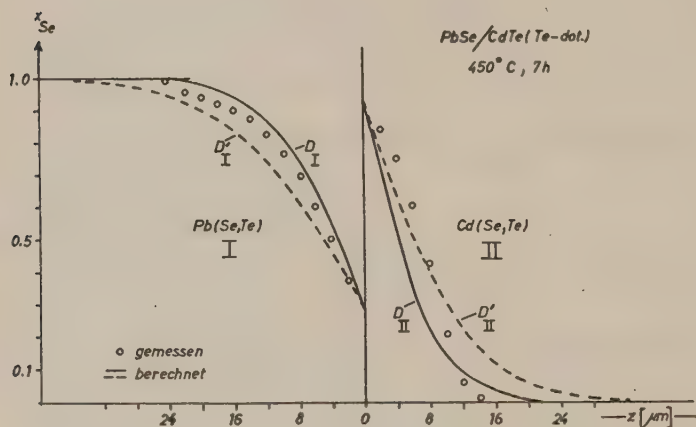


Abb. 44 d

Se-Konzentrationsprofil im System $PbSe/CdTe(Te\text{-}dot.)$
 $z = 0$ Phasengrenze; theoret. Kurven berechnet nach
 Gl.(14), S. 10

β , System PbSe/CdTe(Cd-dotiert)

Bei 500°C, 64 h wird vorwiegend Kationendiffusion mit Ausbildung von 2 getrennten, auch optisch feststellbaren Produktphasen beobachtet, der eine geringere bis in die Pb-Ausgangsphase reichende Anionendiffusion überlagert ist (s. Abb.45a).

Die Reaktionsbreite ist mit $\approx 9 \mu\text{m}$ im Mittel etwa 1.5 mal so breit wie im undotierten Fall. Im Bereich der Pb-Chalkogenid-Produktphase IV ist ein steiler Gradient der Anionenkonzentration festzustellen. Dabei ist bemerkenswert, daß keine Anionendiffusion in das Cd-dotierte CdTe-Gebiet hinein erfolgt.

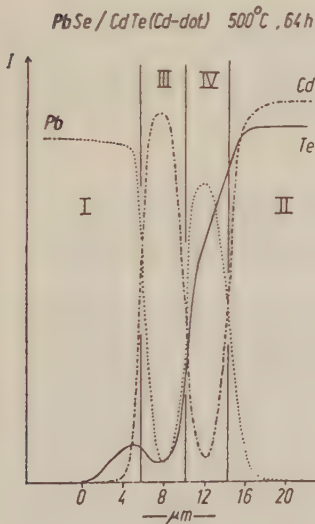


Abb. 45 a

Linescanning-Profil im System PbSe/CdTe(Cd-dotiert) bei 500°C, 64 h; Reaktionspartner: Einkristalle

Bei 700°C zeigt die Cd-Produktschicht an manchen Stellen bereits eine aufgelockerte und teilweise nicht mehr zusammenhängende Struktur, die vermutlich der gesteigerten Anionendiffusion zuzuschreiben ist. Das Scanning-Profil

(s. Abb. 45b), das an einer Stelle mit intakter Cd(Se,Te)-Produktschicht aufgenommen wurde, hat nach 2,5 h Temperaturzeit bereits die Breite von $\approx 55 \mu\text{m}$ und zeigt gegenüber der Probe bei 500°C eine Zunahme der Anionendiffusion, die nun weit in die ursprüngliche PbSe-Phase hineinreicht.

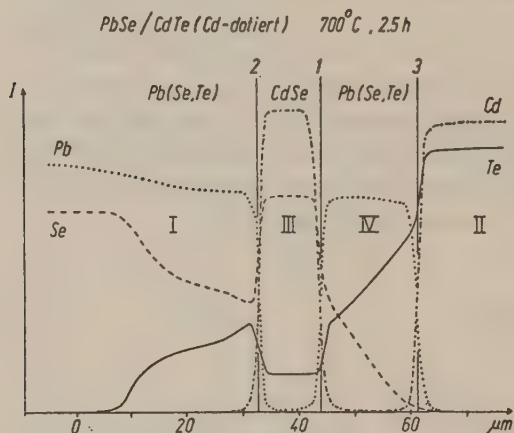
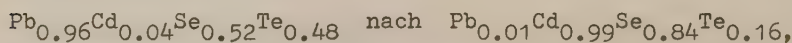


Abb. 45 b

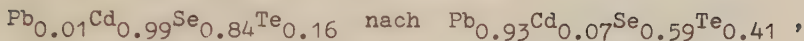
Linescanning-Profil im System PbSe/CdTe(Cd-dot.)
bei 700°C , 2,5 h; Reaktionspartner: Einkristalle

Bemerkenswert ist die nahezu lineare Abnahme der Se-Konzentration in der Pb-Chalkogenidphase IV von $x_{\text{Se}} = 0.59$ nach $x_{\text{Se}} = 0.01$, sowie die Konstanz der Anionenkonzentration in Phase III. Innerhalb des dotierten CdTe-Bereichs ist keine Anionendiffusion mehr zu beobachten.

An der Phasengrenze 2 erfolgt ein Phasensprung aller 4 Komponenten von



an der Phasengrenze 1 ein Sprung von



was bedeutet, daß es sich bei den Phasen III bzw. IV um fast reine Cd- bzw. Pb-Chalkogenid-Produktphasen handelt.

Nimmt man an, daß an den Phasengrenzen 2 und 1 bezüglich der Chalkogene lokales thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt ist, so sollte sich aus den Randkonzentrationen der Chalkogene die freie Reaktionsenthalpie der doppelten Umsetzung ergeben. Man erhält die Werte

$$P = 4.9, \quad \Delta G^\circ = -3.1 \pm 0.5 \text{ kcal/Mol} \quad \text{an PG 2}$$

$$P = \frac{1}{2} = 3.6, \quad \Delta G^\circ = -2.6 \pm 0.5 \text{ kcal/Mol} \quad \text{an PG 1}.$$

Die Abweichungen von den anderweitig bestimmten Werten (s. Tab. 29, S.149) deuten darauf hin, daß vermutlich in der CdSe-Phase die Aktivitätskoeffizienten nicht vernachlässigt werden dürfen.

b) Reaktionen mit eigendotiertem PbSe

α , System PbSe(Se-dotiert)/CdTe

Se-Dotierung der PbSe-Kristalle verursacht hier denselben Effekt wie er beim PbSe(Se-dot.)/ZnTe-System (s. Abb. 29) beobachtet wurde, jedoch in deutlich stärkerem Ausmaß (s. Abb. 46).

Das Te in CdTe wird durch Se aus seiner Verbindung verdrängt und fällt in Form vereinzelter Ausscheidungen längs der Reaktionsschicht aus (Bildungsenthalpien von CdSe bzw. CdTe nach /27/ $\Delta H^{\text{ob}} = -25.1$ bzw. -24.55 kcal/Mol nach /11/: -32.6 bzw. -23.8 kcal/Mol).

Der Gehalt an Te in der CdSe-Produktschicht liegt im Mittel nur noch bei $\approx 0.05 \text{ Mol } \%$.

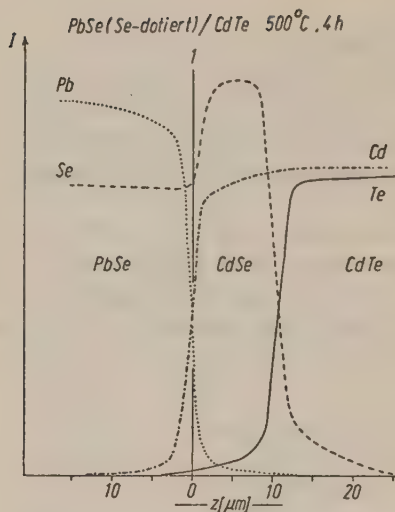


Abb. 46

Linescanning-Profile im System PbSe(Se-dot.)/CdTe bei 500°C, 4 h; Reaktionspartner: Einkristalle

Löcherbildung und Pb-Ausscheidungen in PbSe (etwa aufgrund einseitiger Wanderung von Se) werden nicht beobachtet, was, wie bereits im Parallelsystem PbSe(Se)/ZnTe festgestellt, eine Nachlieferung des aus PbSe ausdiffundierten Se über das Zwischengitter und einen Ausgleich mit der Se-Gasphase plausibel erscheinen läßt.

β.) System PbSe(Pb-dotiert)/CdTe

Wie in Analogie zu den mit ZnTe durchgeführten Versuchen zu erwarten ist (vergl. Abschn.VIII.C., S.104) herrscht hier Kationendiffusion mit Ausbildung von zwei getrennten Produktschichten III und IV vor (s. Abb. 47).

Aufgrund der nicht ganz vollständigen Auflösung der Profile durch die Sonde lassen sich für die Gehalte in den Produktphasen nur die folgenden Grenzwerte angeben

(wobei k_{Pb} bzw. k_{Cd} = Molenbruch im Kationenuntergitter, l_{Se} bzw. l_{Te} = Molenbruch im Anionenuntergitter):

Probe	Phase III	Phase IV
550°C, 16 h	$k_{Pb} < 0.1$, $l_{Te} < 0.05$	$k_{Cd} < 0.1$, $l_{Se} < 0.12$
550°C, 25 h	$k_{Pb} < 0.05$, $l_{Te} < 0.03$	$k_{Cd} < 0.05$, $l_{Se} < 0.05$
600°C, 10 h	$k_{Pb} < 0.13$, $l_{Te} < 0.1$	$k_{Cd} < 0.2$, $l_{Se} < 0.11$

Es handelt sich also bei den Produktphasen vorwiegend um CdSe bzw. PbTe.

PbSe(Pb-dotiert)/CdTe 600°C, 10 h

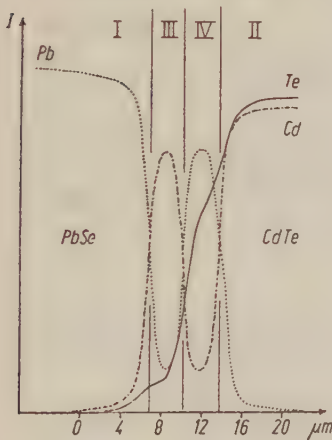


Abb. 47

Linescanning-Profile im System PbSe(Pb-dot.)/CdTe bei 600°C, 10 h
Reaktionspartner: Einkristalle

Wachstum der Reaktionsschichten

Zur Untersuchung des Dickenwachstums der Reaktionsschichten sind in Abbildung 48 für die Temperaturen 550°C und 600°C bei verschiedenen Zeiten t die Werte l^2 gegen t aufgetragen; l ist die Gesamtbreite der Diffusionszonen $l_{III} + l_{IV}$.

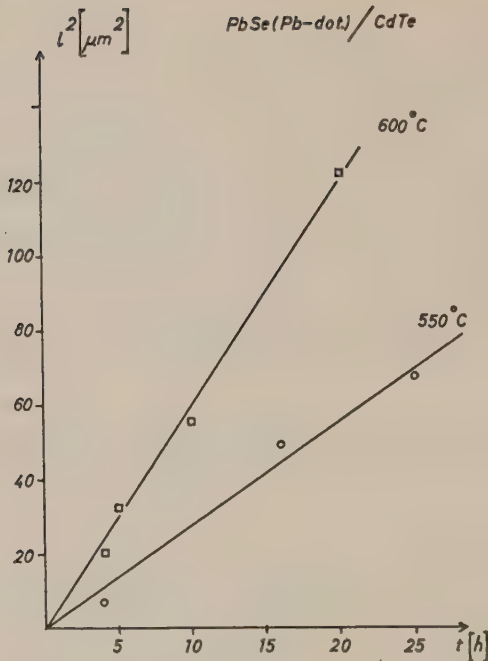


Abb. 48

Parabolisches Zeitgesetz für das Wachstum der Reaktionsschichten im System PbSe(Pb-dotiert)/CdTe

Man erkennt, daß das parabolische Zeitgesetz annähernd erfüllt ist. Es ergeben sich die Parabelkonstanten

$$k = 7.8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ für } 550^\circ\text{C} \text{ und}$$

$$k = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ für } 600^\circ\text{C},$$

die in der gleichen Größenordnung wie die Werte für das System PbSe(Pb-dot.) / ZnTe liegen (vergl. Tab.24, S. 106).

Für die Reaktion mit Pb-dotiertem PbSe bei 600°C erhält man annähernd den gleichen Wert wie für das undotierte System ($k = 1.65 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$, s.S.129).

3. Diskussion

a) Morphologie der Produktphasen

Man stellt fest, daß genau die Produktphasen auftreten, die aufgrund der auf S.81 angenommenen möglichen Mischphasen bzw. Mischungslücken zu erwarten sind:

Bei Anionendiffusion erfolgt die Bildung von $\text{Pb}(\text{Se}, \text{Te})$ - bzw. $\text{Cd}(\text{Se}, \text{Te})$ -Mischphasen, bei Kationendiffusion die Bildung getrennter Pb- bzw. Cd-Chalkogenid-Produktschichten. Die Entstehung der Reaktionsprodukte III und IV bei überwiegender Kationendiffusion und der Produkte III, IV, V, VI bei Überlagerung mit stärkerer Anionendiffusion läßt sich analog zum System PbSe/ZnTe erklären (s.S.107 ff).

Die relative Zunahme der Anionendiffusion im undotierten System mit steigender Temperatur ist dadurch zu verstehen, daß -wie bei PbSe/ZnTe - die Aktivierungsenergie für die Anionendiffusion in der geschwindigkeitsbestimmenden Phase größer ist als für die Kationendiffusion (vergl. auch die Diskussion in Kap.IX, S.175). Da die thermische Defektdichte in CdTe wesentlich kleiner ist als in PbSe, dürfte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Anionendiffusion die Te-Diffusion in CdTe sein.

b) Diffusionsmechanismus und Defektstruktur in CdTe

Die starke Anionendiffusion als Folge der Te-Dotierung von CdTe legt einen Chalkogen-Zwischengittermechanismus in CdTe nahe, wie er auch bei ZnTe angenommen wird (s.S.111).

Dieser Mechanismus wird zusätzlich durch die Beobachtung bestätigt, daß im Cd-dotierten CdTe die Anionendiffusion verschwindet. (Die im Cd-dotierten System beobachtete Anionendiffusion beschränkt sich auf die

Produktphasen IV (Pb(Se,Te)), III (Cd(Se,Te)) und die ursprüngliche Pb-Chalkogenidphase I. (Vergl. z.B. Abb.45b) Daß in der Cd-dotierten CdTe-Phase keine Anionendiffusion zu beobachten ist, ist dadurch zu verstehen, daß durch den Cd-Einbau ins Zwischengitter Anionen-Zwischengitterdefekte beseitigt werden, entsprechend dem Gleichgewicht

$$\left[\text{Te}_i \right] \cdot \left[\text{Cd}_i \right] = \frac{K_{AF} \cdot K_F}{K_S} = K_{AS} \quad (\text{Anti-Schottky-Fehlordnung})$$

Die beobachtete überwiegende Kationendiffusion bei Cd-Dotierung läßt einen Zwischengittermechanismus im Kationenuntergitter möglich erscheinen. Dies entspricht den Ergebnissen in /18/, wo die Möglichkeit von gleichzeitiger Zwischengitter- und Leerstellendiffusion angenommen wurde.

c) Diffusionsmechanismus in den Pb-Chalkogenidphasen

Die bei Se- und Pb-Dotierung beobachteten Effekte entsprechen völlig den Ergebnissen im System PbSe/ZnTe und im Interdiffusionssystem PbSe/PbTe und lassen sich analog durch die Annahme von Anionendiffusion über Zwischengitterplätze erklären.

4. Einfluß von Fremddotierung auf die Reaktion im System PbSe/CdTe

a) Reaktionen mit fremddotiertem CdTe

Dotierung mit ≈ 1 Mol % In_2Te_3 bewirkt ein Überwiegen des Anionencharakters der Reaktion.

Bei 500°C , 48 h erhält man im Gegensatz zur Kationen-diffusion im undotierten Fall eine Anionendiffusionszone, an deren Rändern sich vereinzelt unzusammenhängende Kationenreaktionsprodukte III bzw. VI abscheiden. (s. Abb.49a)

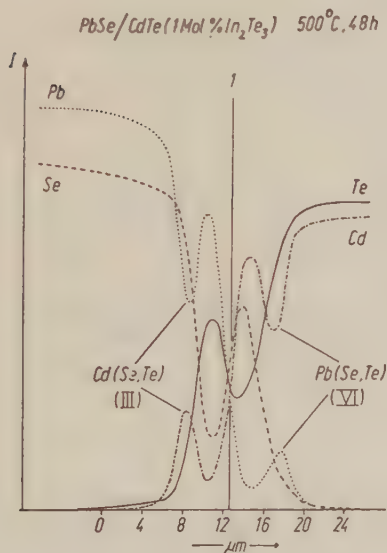


Abb. 49 a

Linescanning-Profil im
System $\text{PbSe/CdTe}(\text{In-dot.})$
bei 500°C , 48 h;
Reaktionspartner: Einkristalle

Diese Anordnung der Produktphasen kommt vermutlich auf dieselbe Weise zustande wie in Abschn.VIII.C., S.107 ff am System PbSe/ZnTe besprochen.

Bei 600°C ist eine im Vergleich zum undotierten Fall (vergl. Abb.41b S.126) wesentlich stärkere Anionendiffusion in der ursprünglichen CdTe-Phase zu beobachten.

Die Anionendiffusion reicht bei einer 20 h getemperten Probe $\approx 20 \mu\text{m}$, bei einer 80 h getemperten Probe sogar $\approx 80 \mu\text{m}$ weit in das ursprüngliche CdTe-Gebiet hinein. (s. Abb.49b)

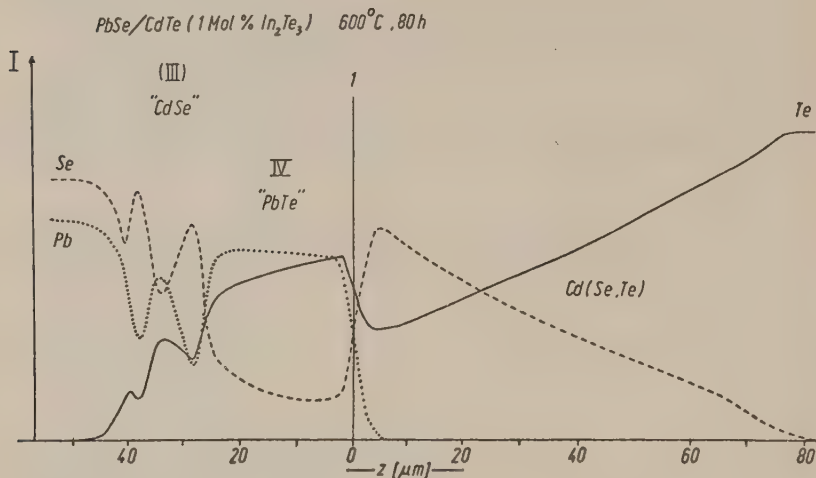


Abb. 49 b

Linescanning-Profile im System PbSe/CdTe(In-dotiert) bei 600°C , 80 h; Reaktionspartner: Einkristalle

An den Phasengrenzen 1 werden Anionenkonzentrations-sprünge

von $l_{\text{Se}} = 0.09$ nach $l_{\text{Se}} = 0.74$ bei 500°C , 48 h,
 von $l_{\text{Se}} = 0.09$ nach $l_{\text{Se}} = 0.66$ bei 600°C , 20 h und
 von $l_{\text{Se}} = 0.16$ nach $l_{\text{Se}} = 0.70$ bei 600°C , 80 h
 festgestellt, aus denen sich Werte von P und ΔG° be-rechnen lassen:

P = 25.5, $\Delta G^\circ = - 5.0 \text{ kcal/Mol}$ bei 500°C
 P = 11 , $\Delta G^\circ = - 4.2 \text{ kcal/Mol}$ bei 600°C , 20 h
 P = 12.2, $\Delta G^\circ = - 4.7 \text{ kcal/Mol}$ bei 600°C , 80 h

Die Übereinstimmung mit den Werten bei reiner Anionen-diffusion (vergl. Tab. 29, S.149) ist sehr gut.

Dotierung mit ≈ 0.1 at % Bi ($\hat{=}$ maximal festgestellte Löslichkeit) zeigt bei 500°C , 48 h einen ähnlichen Effekt wie im vorangehenden Fall, nämlich vorherrschende Anionendiffusion mit stellenweiser Ausbildung von Pb- bzw. Cd-reichen Produktphasen am Rande der Anionendiffusionszonen (s. z.B. Abb. 50, wo die Pb-Produktphase nur angedeutet ist).

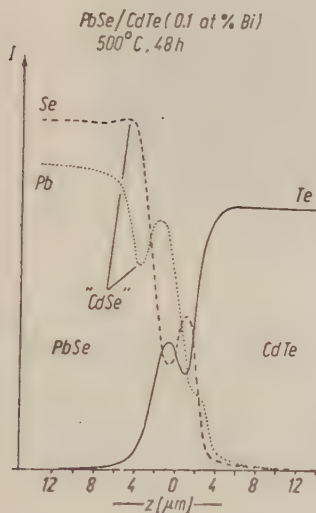


Abb. 50

Linescanning-Profil im System PbSe/CdTe(Bi-dot.) bei 500°C , 48 h; Reaktionspartner: Einkristalle

Aus dem Anionenkonzentrationsprung an Phasengrenze 1 ergibt sich $P = 10.5$ und $\Delta G^{\circ} = -3.9$ kcal/Mol.

Bei 600° und 700°C zeigt sich keine signifikante Änderung in der Morphologie der Produktschichten gegenüber dem undotierten Fall; die Gesamt-Diffusionsbreiten sind jedoch erhöht (bei 600°C um den Faktor ≈ 1.5 , bei 700°C um den Faktor ≈ 2).

Dotierung mit ≈ 1 Mol % Ag_2Te bewirkt einen starken Effekt, der sich in einer Verbreiterung der Reaktionszonen und einer typischen, bei allen Temperaturen (500°C , 600°C , 700°C) auftretenden Gestalt der Produktphasen zeigt (s. Abb. 51).

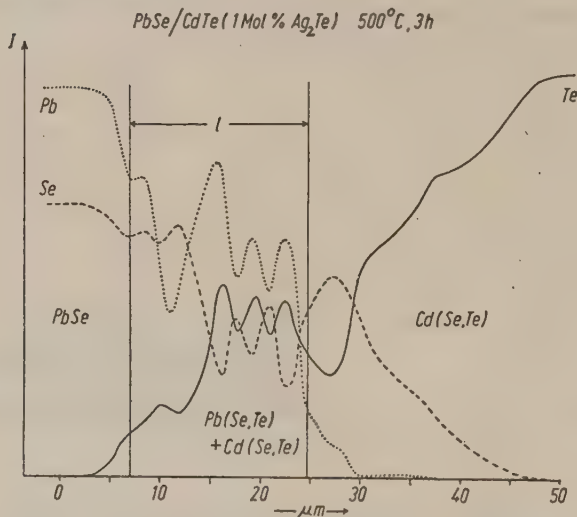


Abb. 51: Linescanning-Profil im System $\text{PbSe/CdTe (Ag-dotiert)}$ bei 500°C , 3 h
Reaktionspartner: Einkristalle

Bereits nach 3 h Temperzeit zeigt hier die Diffusionszone bei 500°C eine Gesamtbreite von $\approx 40 \mu\text{m}$. Man beobachtet eine starke Anionendiffusion von $\approx 20 \mu\text{m}$ in der CdTe-Ausgangsphase. An diese Cd(Se,Te) -Mischschicht schließt sich eine Te-reiche Pb-Chalkogenidphase an, in der die Cd-Chalkogenid-Produktphase in Form unregelmäßig verteilter fleckförmiger Ausscheidungsprodukte ausfällt, wobei die Breite dieser Zone durch die Eindringtiefe des Te bestimmt ist.

Man kann diese Reaktion auffassen als einen Prozeß, bei dem der Anioneninterdiffusion eine gleichgerichtete Diffusion von Cd und Te überlagert ist.

Die bei 500°C noch diffus über fast die ganze Breite der Pb(Se,Te)-Schicht verteilten Cd(Se,Te)-Ausscheidungen zeigen bei höheren Temperaturen die Tendenz zur Konzentration gegen den Rand der Anionendiffusionszone hin (s. Abb.52).

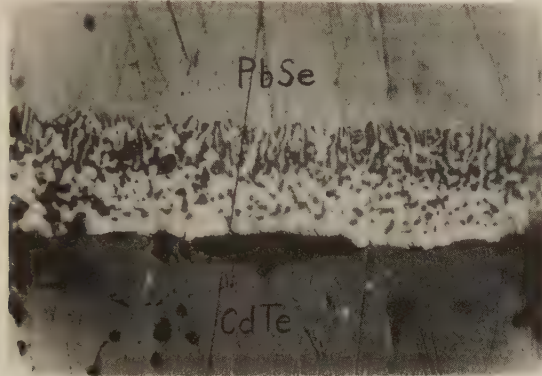


Abb. 52: Reaktionsschichten im System PbSe/CdTe(dot.mit 1 Mol % Ag_2Te) bei 700°C, 10 min;
Reaktionspartner: Einkristalle

Bei 500°C werden bei Ag-Dotierung Versuche mit verschiedener Temperzeit durchgeführt. Wählt man die mittlere Breite l der Pb-Chalkogenid-Reaktionsschicht als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit (s. Abb.51), so findet man, daß das parabolische Zeitgesetz in grober Näherung erfüllt ist (s. Abb.53).

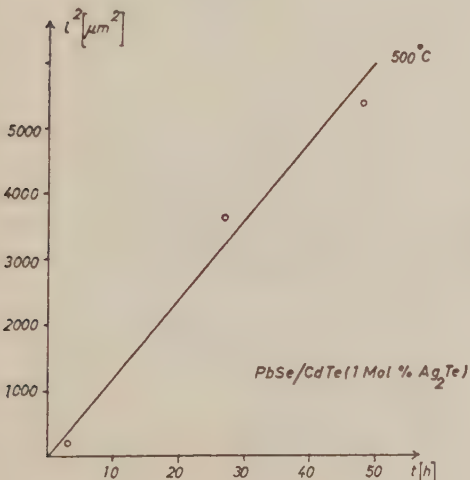


Abb. 53

Parabolisches Zeitgesetz
für das Wachstum der Re-
aktionsschichten (Abb.51)
im System
PbSe/CdTe(1 Mol % Ag_2Te)

Für die Parabelkonstante ergibt sich ein Wert von $k = 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, der wesentlich über dem Wert der undotierten Proben von $k = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei 600°C liegt.

b) Reaktionen mit fremddotiertem PbSe

Dotierung mit 0.4 at % Bi bewirkt bei 500°C , 64 h eine Anionendiffusionszone der Breite von $\approx 25 \mu\text{m}$, an deren Rändern vereinzelt unzusammenhängende CdSe- bzw. PbTe-Produktausscheidungen auftreten. An Stellen mit vernachlässigbarer Kationendiffusion läßt sich wiederum aus den Anionenrandkonzentrationen P und ΔG° bestimmen (s. Tab.29, S.149).

In Abb.54 ist das mit $P = 29.5$ und den angepaßten Diffusionskoeffizienten D_I und D_{II} (s. Tab.28) berechnete Konzentrationsprofil für $T = 500^\circ\text{C}$ eingezeichnet.

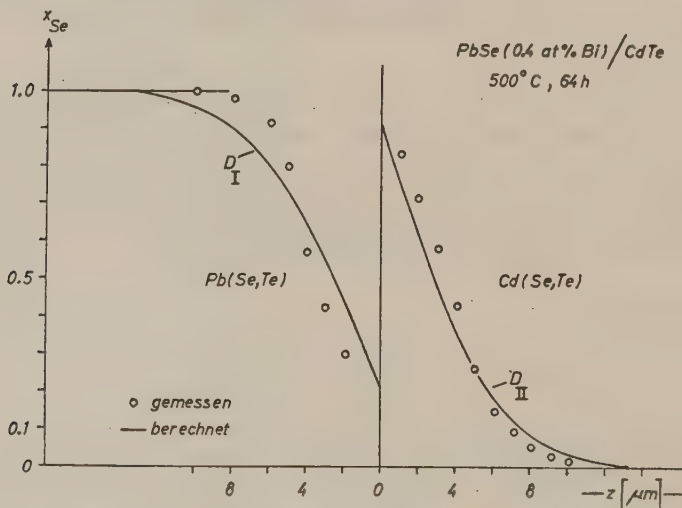


Abb. 54: Se-Konzentrationsprofil im System PbSe(Bi-dot.)/CdTe; theoret. Kurven berechnet nach Gl.(14) S. 10

D_I	$D_{II} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$
$6.1 \cdot 10^{-13}$	$4.9 \cdot 10^{-13}$

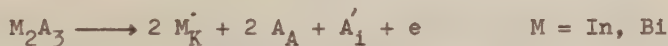
Tab. 28

Der Wert von D_T (s. Tab. 28) stimmt relativ gut mit dem aus dem System $PbSe(Bi)/PbTe(Bi)$ bestimmten Interdiffusionskoeffizienten ($D = 7.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ für $c_{PbTe} = 0.5$) überein (s. Tab. 15, S.73).

Dotierung mit ≈ 1 at % Ag zeigt bei 500°C , 64 h eine morphologisch ähnliche Reaktionszone wie im Bi-dotierten System, mit dem Unterschied, daß die Cd-Chalkogenidproduktphase mehr zur Bildung einer schmalen Schicht neigt. Die Reaktionszone ist außerdem deutlich schmaler ($\approx \frac{1}{2} \times$) als bei Wismut-Dotierung.

c) Diskussion

Die beobachtete Erhöhung der Anionendiffusion durch Dotierung von CdTe mit In bzw. Bi weist auch hier auf einen Einbaumechanismus nach dem Schema



unter Bildung von Anionen-zwischengitterdefekten hin. Ein solcher Mechanismus wurde bereits durch das Verhalten des Systems CdTe/ZnTe bei In- und Bi-Dotierung nahegelegt (s. Kap.VII, S.79).

Daß Anionen-Zwischengitterdiffusion in CdTe eine bedeutende Rolle spielt, ergab sich auch aus dem Ergebnis bei der doppelten Umsetzung zwischen PbSe und Te-dotiertem CdTe (s. S.139).

Daß nun bei Ag-Dotierung ebenfalls eine Erhöhung der Anionendiffusion festgestellt wird, scheint dazu in Widerspruch zu stehen, denn die p-Leitung der Kristalle läßt nur einen Einbau nach dem Schema



unter Bildung von Anionenleerstellen als Erklärung zu, d.h. man müßte annehmen, daß bei hohen Defektkonzentra-

tionen auch eine merkliche Diffusion über Leerstellen erfolgen kann. Dies wurde bereits im System CdSe/CdTe(Ag-dot.) festgestellt, wo entsprechend der geringen Defektkonzentration (≈ 0.4 at % Ag) allerdings nur eine relativ geringe Erhöhung der Diffusion beobachtet wird (s. Abb.21, S.78). Ob jedoch, wie von Woodbury /9/ für den Fall der Diffusion von Se in Ag-dotiertem CdSe angedeutet wird, eine Strukturänderung im Kristall mit Schaffung von Korngrenzen und Versetzungen für die Erhöhung der Diffusion verantwortlich ist, kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

5. Freie Reaktionsenthalpie und Diffusionsmechanismus

Tabelle 29 zeigt die für die verschiedenen Systeme mit Anionendiffusion bestimmten Werte der freien Reaktionsenthalpie für den Anionenaustausch zwischen der Cd-Chalkogenid- und der Pb-Chalkogenidphase. Man beobachtet eine gute Übereinstimmung der Werte innerhalb der Fehlergenauigkeit, unabhängig davon, ob es sich bei den Reaktionspartnern um Einkristalle, polykristalline Preßlinge oder um Mischungen polykristalliner Substanzen handelt, sowie unabhängig von der Vorbehandlung. Dies läßt wie im System PbSe/ZnTe so auch hier den Schluß zu, daß trotz verschiedener kinetischer Parameter stets Einstellung von thermodynamischem Gleichgewicht an der Phasengrenze erfolgt (vergl. S.120).

Eine Abhängigkeit von ΔG° von der Temperatur kann im Gegensatz zum System PbSe/ZnTe nicht beobachtet werden. Als Mittelwert für die freie Reaktionsenthalpie im Bereich $450^\circ - 700^\circ\text{C}$ erhält man einen Wert von

$$\Delta G^\circ = - 4.5 \pm 0.25 \text{ kcal/Mol.}$$

T°C	Reaktionspartner	Dotierung	P	$\Delta G_{\text{exp}}^{\circ}$ [kcal/Mol]	$\Delta G_{\text{ber}}^{\circ}$ [kcal/Mol]
450	E - E	CdTe(Te-dot.)	26.3	-4.7 $\begin{smallmatrix} +1 \\ -1.5 \end{smallmatrix}$	-0.25
	poly-poly		12.4	-3.6 ± 1	
	poly-poly		26.9	-5.0 ± 1.5	
500	E - E	PbSe(Bi-dot.)	29.5	-5.2 ± 1.5	
	E - E	CdTe(Te-dot.)	29.5	-5.2 $\begin{smallmatrix} +1 \\ -0.5 \end{smallmatrix}$	
	poly-poly		17.4	-4.4 ± 1.5	
	poly-E		12.6	-3.9 ± 1.5	
550	Mischg. 05-05		16.6	-4.6 $\begin{smallmatrix} +1 \\ -1.5 \end{smallmatrix}$	
	E - E	CdTe(Te-dot.)	15.7	-4.5 ± 1	
	poly-poly	quasistöch.	12.9	-4.2 ± 1.5	
600	Mischg. 05-05		11	-4.15 $\begin{smallmatrix} +1 \\ -1.5 \end{smallmatrix}$	
	Mischg. 05-05		15.9	-4.8 ± 1.5	
	poly-E	quasistöch.	6.9	-3.4 ± 1	
	E - E	CdTe(Te-dot.)	74	-7.5 $\begin{smallmatrix} +2 \\ -0.5 \end{smallmatrix}$	
670	Mischg. 05-05		5	-3 $\begin{smallmatrix} +1 \\ -1.5 \end{smallmatrix}$	
700	E-poly	quasistöch.	12.6	-4.9 ± 1.5	
	poly-E	quasistöch.	11	-4.7 ± 1.5	

Tab. 29: Freie Reaktionsenthalpien im System PbSe/CdTe

E - E: beide Reaktionspartner Einkristalle

E - poly: PbSe-Einkristall und polykristallines CdTe

poly - E: polykristallines PbSe und CdTe-Einkristall

poly-poly: beide Reaktionspartner polykristallin

Mischg. 05-05: Reaktionspartner $\text{Pb}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ und $\text{Cd}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$

6. Reaktion in Richtung positiver freier Enthalpie im System PbTe/CdSe

Werden quasistöchiometrische PbTe- und CdSe-Einkristalle als Reaktionspartner verwendet, so liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf Seiten der Ausgangspartner, d.h. es ist ein ähnliches Verhalten wie bei PbTe/ZnSe zu erwarten (s. S.123).

Man beobachtet Anionendiffusion mit Konzentrationssprüngen an der Phasengrenze (s. Abb.55).

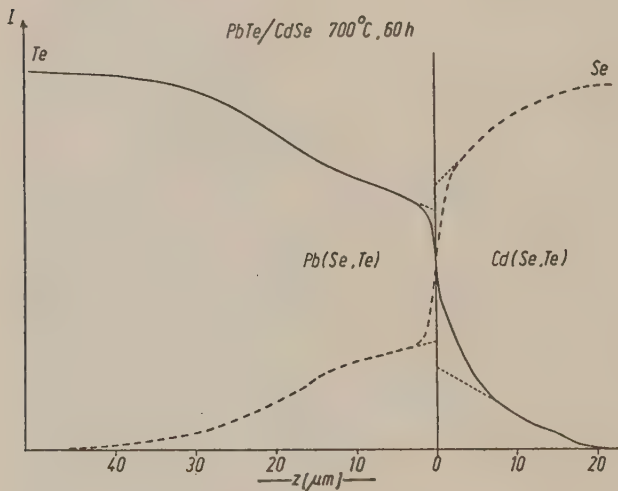


Abb. 55

Linescanning-Profil im System PbTe/CdSe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung;
 $z = 0$ Phasengrenze; Reaktionspartner: Einkristalle

Aus den Kehrwerten der aus den Randkonzentrationen folgenden Reaktionskonstanten

$$P' = \frac{x_{Se}^I \cdot (1 - x_{Se}^{II})}{x_{Se}^{II} \cdot (1 - x_{Se}^I)}$$

erhält man die Werte der freien Reaktionsenthalpie.

Die in Tab. 30 angegebenen Werte zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die "normale Reaktion" (vergl. Tab.29)

T °C	$P' = \frac{1}{P}$	$\Delta G^\circ \left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$
650°	$9.3 \cdot 10^{-2}$	$- 4.35 \pm 1.5$
700°	$12.7 \cdot 10^{-2}$	$- 4.5 \pm 1.5$

Tab. 30

E. System PbTe/HgSe

Wie in Abschn. VIII.B., S.86 festgestellt, läuft die Reaktion hier in der Richtung



ab, d.h. die Ausgangspartner sind PbTe und HgSe.

1. Reaktionen zwischen Kristallen der Zusammensetzung minimalen Dampfdrucks

Es werden Versuche im Temperaturbereich 350° - 500°C durchgeführt. Als Matrix dient in den meisten Fällen PbTe, da die HgSe-Matrix wegen ihrer Neigung zur Sublimation nicht sehr stabil ist.

Bei 350°C wird das in Abb.56a gezeigte Profil mit reiner Anionendiffusion festgestellt. Die aus den Randkonzentrationen bestimmten Werte für P und ΔG° sind in Tab.32, S.156 angegeben.

Die Gesamtbreite der Reaktionszone beträgt bei einer Temperzeit von 2.5 h $\approx 10 \mu\text{m}$.

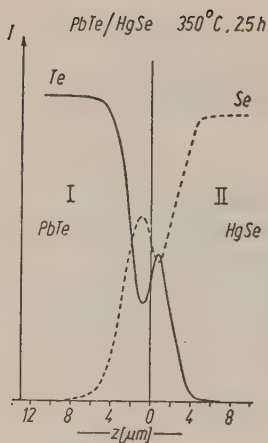


Abb. 56 a

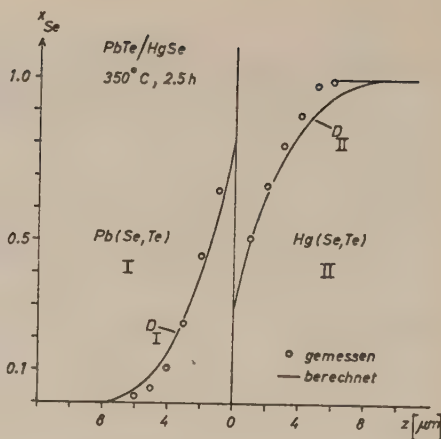


Abb. 56 b

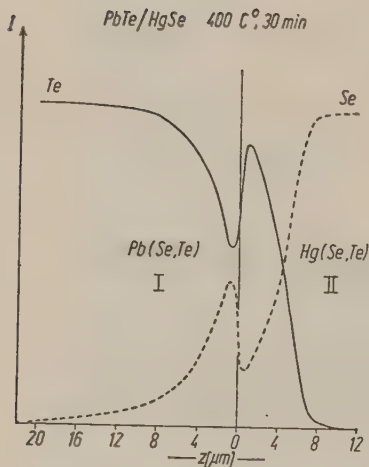


Abb. 56 c

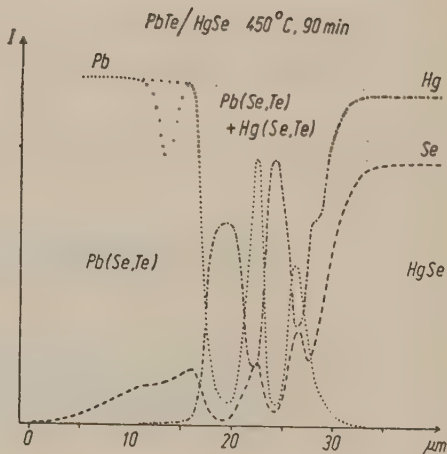


Abb. 56 d

Abb. 56 a, c, d: Linescanning-Profil im System PbTe/HgSe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung $z = 0$ Phasengrenze, Reaktionspartner: Einkrist.

Abb. 56 b: Se-Konzentrationsprofil bei 350°C , 2,5 h; theoret. Kurve berechnet nach Gl. (14) S. 10

In Abb.56b ist das mit $P = 14.5$ und geeigneten Werten von D_I und D_{II} berechnete Konzentrationsprofil eingezeichnet. Die verwendeten Diffusionskoeffizienten sind $D_I = 4.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{II} = 6.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$, wobei die Übereinstimmung von D_{II} mit dem von Kalb /4/ bestimmten Wert ($D^x \approx D^c \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ für $c_{\text{HgTe}} = 0.5$) im System Hg(Se,Te) sehr gut ist.

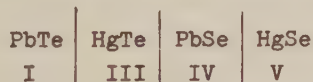
Auch bei 400°C (s. Abb.56c) überwiegt an vielen Stellen die reine Anionendiffusion, so daß sich hier noch die freie Reaktionsenthalpie aus den Randkonzentrationen bestimmen läßt (s. Tab.32, S.156).

Häufig tritt nun jedoch auch eine schmale HgTe-Produktschicht in PbTe am Rand der Anionendiffusionszone auf (wahrscheinlich handelt es sich hier jedoch nur um einseitiges Auswandern von Hg in das PbTe, worauf Löcherbildung direkt hinter der Phasengrenze hinweist).

Die Reaktionszone ist nach 30 min Temperzeit auf das etwa 1.5 fache der vorigen Probe angewachsen.

Bei 450°C , 90 min ist eine Überlagerung von Kationen- und Anionendiffusion unter Bildung einer heterogenen mikrokristallinen Mischzone von Pb- und Hg-Chalkogenid-Produktschichten Hg(Se,Te) bzw. Pb(Se,Te) festzustellen (s. Abb.56d).

Eine mögliche Erklärung ist nach Leute /1/ gegeben, wenn man annimmt, daß eine gewisse Löslichkeit von PbTe bzw. HgSe in den Phasen HgTe bzw. PbSe vorliegt. Nach Ausbildung einer anfänglichen Doppelschicht



die durch Kationendiffusion entstanden sein kann, kommt es durch Eindiffusion von Te in den Hg-haltigen

Randbereich der PbSe-Produktschicht IV an der Grenze zur HgTe-Produktschicht III zur Abscheidung von HgTe. Gleichzeitig kommt es zur Ausbildung von PbSe in der Pb-haltigen Randzone der benachbarten HgTe-Produktschicht III infolge der Eindiffusion von Se; diese sich an den Phasengrenzen zwischen den Reaktionsprodukten abspielende Vorgänge können eine alternierende Folge von Pb(Se,Te)- und Hg(Se,Te)-Produktphasen bewirken.

Bei 500°C, 15 min wird ebenfalls eine Überlagerung von Anionen- und Kationendiffusion beobachtet.

2. Einfluß der Eigendotierung auf die Reaktion zwischen PbTe und HgSe

a) System PbTe/HgSe(Se-dotiert)

Hier wird ein qualitativ ähnliches Verhalten wie im quasistöchiometrischen System beobachtet.

Bei 300°C, 350°C und 400°C überwiegt reine Anionendiffusion (s. Abb.57 a,b,c). Temperzeiten und mittlere Reaktionsbreiten sind in Tab. 31, die Werte für ΔG° und P in Tab. 32 angegeben.

T °C	l [μm]	t
300°	5	10 h
350°	8	2 h
400°	12	30 min
460°	14	15 min

Tab. 31

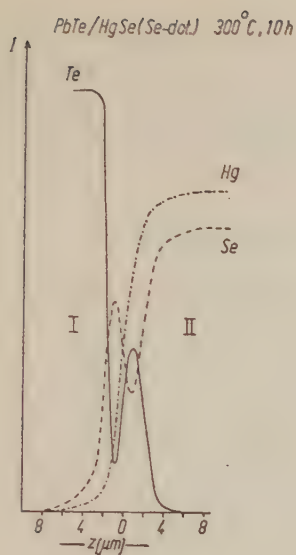


Abb. 57 a

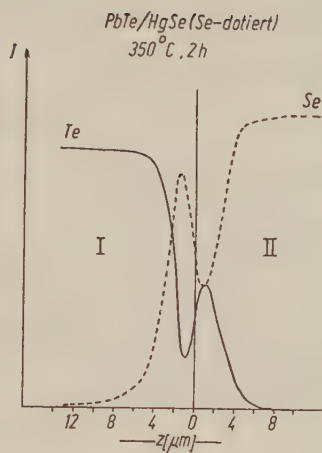


Abb. 57 b

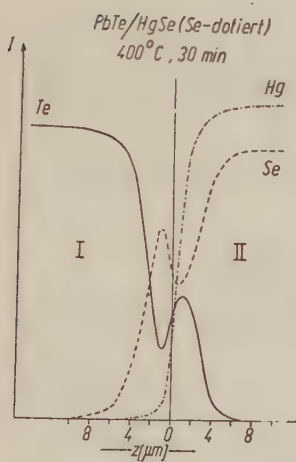


Abb. 57 c

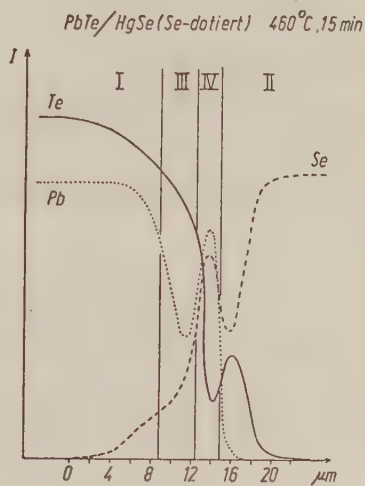


Abb. 57 d

Abb. 57 a, b, c, d: Linescanning-Profil im System
PbTe/HgSe(Se-dotiert);
z = 0 Phasengrenze;
Reaktionspartner: Einkristalle

T°C	Reaktionspartner	Dotierung	P	$\Delta G_{\text{exp}}^{\circ}$ kcal/Mol	$\Delta G_{\text{ber.}}^{\circ}$ kcal/Mol
300	Mischg. 05-05		11.2	-2.8 $\pm$ 1	
	E - E	HgSe(Se-dot.)	10	-2.6 $\pm$ 1 -1.5	
305	Mischg. 05-05		13.8	-3.4 $\pm$ 1	
350	Mischg. 05-05		14.9	-3.8 $\pm$ 1.5	
	E - E	quasistöch.	15.4	-3.9 $\pm$ 1 -1.5	
	E - E	HgSe(Se-dot.)	17.55	-4.4 $\pm$ 1	
400	Mischg. 05-05		7.5	-2.7 $\pm$ 1	
	E - E	quasistöch.	15.9	-3.7 $\pm$ 1	
	E - E	HgSe(Se-dot.)	14.7	-3.6 $\pm$ 1	
450	Mischg. 05-05		8.6	-3.2 $\pm$ 1	
	Mischg. 05-05		45.5	-5.5 $\pm$ 1.5	
500	Mischg. 05-05		13.4	-4.0 $\pm$ 1	+0.6

Tab. 32: Freie Reaktionsenthalpien im System PbTe/HgSe

E - E: beide Reaktionspartner Einkristalle

Mischg. 05-05: Reaktionspartner $\text{Pb}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ und $\text{Hg}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$

Bei 460°C, 15 min wird eine Überlagerung von Kationen- und Anionendiffusion beobachtet (s. Abb.57d) unter Ausbildung von getrennten Pb- und Hg-reichen Produktphasen.

b) System PbTe/HgSe(Hg-dotiert)

Dieses System zeigt ein deutlich anderes Verhalten als das quasistöchiometrische bzw. das Se-dotierte System.

So wird bei 300°C erst nach einer vergleichsweise wesentlich längeren Temperzeit von ≈ 70 h eine Reaktion annähernd derselben Breite wie in a) beobachtet, wobei nun die Kationendiffusion mit Ausbildung zweier getrennter Produktschichten PbSe und HgTe der vorherrschende Mechanismus ist (s. Abb.58a).

Bei 350°C und nur 2.5 h zeigt sich im Gegensatz zu der entsprechenden Probe bei Se-Dotierung (siehe a)) noch kein Effekt. Bei einem Versuch mit polykristallinem Material tritt bei 350°C nach 30 h -ähnlich wie bei 300°C- vorherrschende Kationendiffusion auf (s. Abb.58b). Die schwächer diffundierenden Anionen zeigen an allen 3 Phasengrenzen Konzentrationssprünge. Die aus den durch Extrapolation für die Phasengrenzen 2 und 3 bestimmten Konzentrationssprünge der Chalkogene ergeben folgende Werte für ΔG° :

$$\Delta G = - 2.3 \text{ kcal/Mol} \quad \text{an Phasengrenze 2}$$

$$\Delta G = - 3.15 \text{ kcal/Mol} \quad \text{an Phasengrenze 3}$$

Diese Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze der übrigen Werte in Tab. 32, so daß anzunehmen ist, daß an den Phasengrenzen 2 und 3 die Einstellung thermodynamischen Gleichgewichts der Anionen erfolgt.

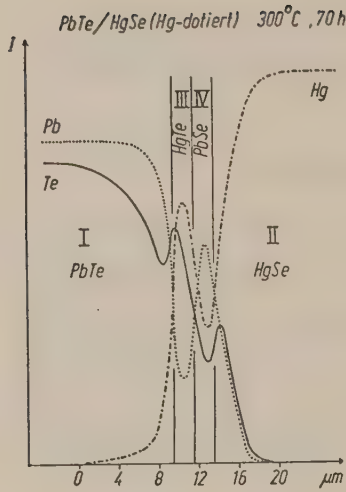


Abb. 58 a

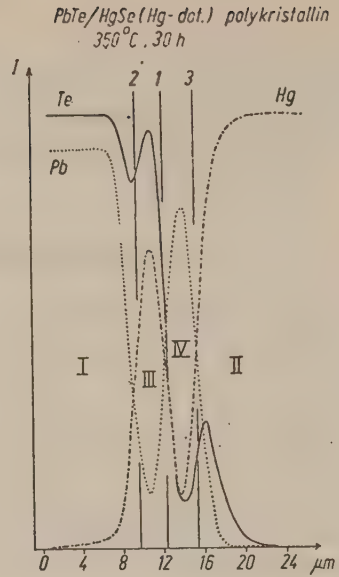


Abb. 58 b

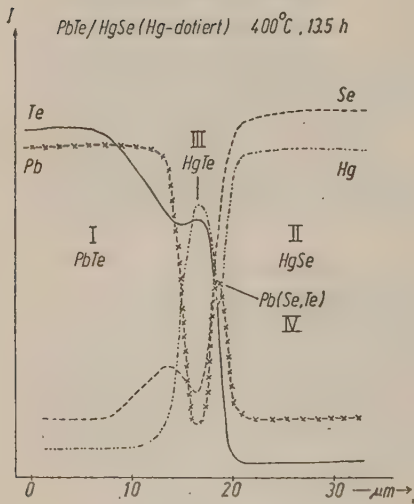


Abb. 58 c

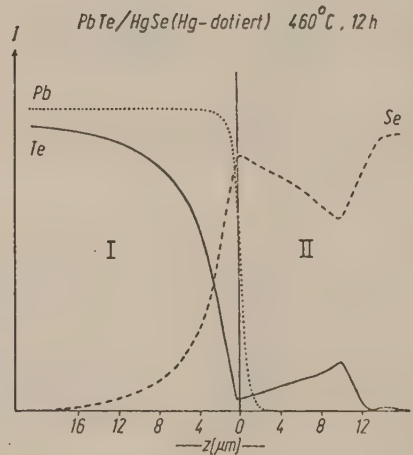


Abb. 58 d

Abb. 58 a, b, c, d

Linescanning-Profil im System PbTe/HgSe(Hg-dotiert)

Bei 400°C erhält man nach 13.5 h eine immer noch deutliche Kationendiffusion, während die Anionendiffusion in der Pb-Phase im Vergleich zu den niedrigeren Temperaturen deutlich zugenommen hat (s. Abb. 58c).

Bei noch höheren Temperaturen wird ein überraschender Effekt beobachtet, insofern als hier die Kationenreaktion im Verhältnis zur Anionenreaktion völlig an Bedeutung verliert.

Bei 460°C wird z.B. nach 12 h das in Abb. 58d angegebene Profil mit überwiegender Anionendiffusion festgestellt. Bemerkenswert ist hier, daß die Anionen keinen Konzentrationssprung an der Phasengrenze zeigen, sondern daß sich die Konzentration in die Hg-Chalkogenidphase hinein über einen Bereich von mehr als 10 μm Breite annähernd linear ändert von $x_{\text{Te}} = 0.05$ nach $x_{\text{Te}} = 0.24$; es handelt sich hier offenbar um einen Fall von Bergaufdiffusion.

3. Diskussion

a) Diffusionsmechanismus und Defektstruktur in HgSe

Man stellt fest, daß die Anionen im Temperaturbereich von $\approx 300^\circ - 400^\circ\text{C}$ bei Se-Dotierung von HgSe und im Fall des quasistöchiometrischen HgSe stärker diffundieren als bei Dotierung von HgSe mit Hg.

Demnach dürfte die Anionendiffusion in diesem Temperaturbereich bevorzugt über das Zwischengitter laufen. Dabei verhält sich das undotierte System ähnlich wie das Se-dotierte.

Die bei Hg-Dotierung im gleichen Temperaturbereich beobachtete bevorzugte Kationendiffusion läßt den Schluß zu, daß die Kationen ebenfalls über Zwischengitterplätze wandern können entsprechend einem Einbau von Hg nach



Der im höheren Temperaturbereich (ab $\approx 450^{\circ}\text{C}$) bei Hg-Dotierung beobachtete Rückgang der Kationendiffusion im Vergleich zur Anionendiffusion bedeutet, daß sich der Fehlordnungstyp gegenüber den tieferen Temperaturen geändert hat, in dem Sinne, daß nun die überschüssigen Hg-Atome weniger ins Zwischengitter gehen, sondern vorwiegend auf Gitterplätzen unter Bildung von Se-Leerstellen eingebaut werden. Damit erklärt sich gleichzeitig die nun beobachtete relativ starke Anionendiffusion bei Hg-Dotierung als erhöhte Diffusion über Leerstellen.

Wie die Ergebnisse am Se-dotierten und quasistöchiometrischen System zeigen, läuft nun auch die Metalldiffusion offensichtlich bevorzugt über Leerstellen. Dies bedeutet, daß man bei höheren Temperaturen in HgSe mit Schottky-Fehlordnung zu rechnen hat.

Dafür spricht auch die geringe Zunahme der Anionendiffusion mit steigender Temperatur im Se-dotierten System im Vergleich mit den Ergebnissen bei tieferen Temperaturen. Man vergleiche z.B. die Proben PbTe/HgSe(Se-dot.) bei 400°C , 30 min und 460°C , 15 min (Abb. 57c und 57d), bei denen die Eindringtiefe der Anionendiffusion in HgSe fast keinen Unterschied zeigt.

Insgesamt läßt sich also die Defektstruktur in HgSe dadurch beschreiben, daß man bei höheren Temperaturen Schottky-Fehlordnung als vorherrschenden Fehlordnungstyp annimmt, $K_S \gg K_{AS}$, während bei tieferer Temperatur ($T \leq 400^{\circ}\text{C}$) Anti-Schottky-Fehlordnung als vorherrschend anzunehmen ist.

Daß zumindest bis $\approx 400^{\circ}\text{C}$ die Se-dotierten Proben ähnliches Verhalten zeigen wie die undotierten Proben, deutet auf einen relativ schmalen Homogenitätsbereich von HgSe auf der Se-Seite hin.

b) Bergaufdiffusion

Die im System PbTe/HgSe(Hg-dotiert) beobachtete Bergaufdiffusion (s. Abb.58d) bedeutet, daß der Diffusionsstrom und der Konzentrationsgradient hier dasselbe Vorzeichen haben. Da der kovalente Radius von Te größer ist als der von Se, dürfte dabei die Diffusion von Te der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein.

Unter der Voraussetzung von Anionenleerstellendiffusion, die nach Abschn. a) hier festgestellt wurde, läßt sich das beobachtete Verhalten atomistisch deuten. Dabei geht man aus von der für Leerstellendiffusion im kubisch flächenzentrierten Anionenuntergitter geltenden Beziehung für den effektiven Teilchenstrom J zwischen zwei benachbarten (100)-Gitterebenen 1 und 2 /6/ (wobei das Gitter so gelegt sei, daß bei Fortschreiten in positiver Richtung der Ortskoordinate z $J > 0$ sei):

$$J = 2 \cdot a \cdot \omega \cdot (c_1 \cdot N_{V1} - c_2 \cdot N_{V2}) > 0 .$$

$a/2$ = Abstand der Gitterebenen

ω = Sprungfrequenz

c_i = Konzentration des diffundierenden Teilchens in der Ebene i

N_{Vi} = Leerstellenkonzentration in der Ebene i ($i = 1, 2$)

$$\text{Mit } N_{V2} = N_{V1} + (\text{grad } N_V) \cdot \Delta z$$

$$c_2 = c_1 + (\text{grad } c) \cdot \Delta z \qquad \Delta z = a/2$$

erhält man

$$J = a^2 \cdot \omega \cdot (c \cdot \text{grad } N_V - N_V \cdot \text{grad } c) ,$$

woraus wegen $J > 0$ die Beziehung folgt:

$$c \cdot \text{grad } N_V - N_V \cdot \text{grad } c > 0 . \quad (38)$$

Mit der Kontinuitätsgleichung erhält man weiter

$$\frac{\partial c}{\partial t} = a^2 \cdot \omega \cdot \left(N_v \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - c \cdot \frac{\partial^2 N_v}{\partial z^2} \right) \quad (39)$$

Im Normalfall ist $\text{grad } c < 0$, d.h. der Teilchenstrom $J > 0$ ist dem Konzentrationsgradienten entgegengerichtet.

Es ist aber auch, wie der beobachtete Effekt zeigt, der Fall möglich, daß für $J > 0$ auch $\text{grad } c > 0$ ($c = c_{\text{Te}}$). Dann muß aber nach Gl.(38) ein Leerstellengradient vorhanden sein, der wie $\text{grad } c$ dem Diffusionsstrom $J > 0$ gleichgerichtet ist und dafür sorgt, daß Gl.(38) erfüllt bleibt:

$$\text{grad } N_v > \frac{N_v}{c} \cdot \text{grad } c \quad (40)$$

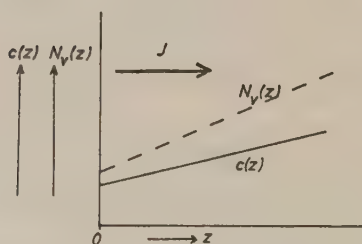


Abb. 59

Bei Interdiffusion bezieht sich Gl.(40) auf den geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionspartner, der, wie erwähnt, in unserem Fall Te ist. Da die Gitterstruktur erhalten bleiben muß, gilt $J_{\text{Te}} = -J_{\text{Se}}$.

Da der Leerstellengradient vermutlich der primäre Effekt ist, stellt sich die Frage, ob und wann durch einen positiven Leerstellengradienten ein positiver, d.h. dem Teilchenfluß J des geschwindigkeitsbestimmenden Partners gleichgerichteter Konzentrationsgradient erzeugt wird.

Aus der Beziehung (40) ist hierfür keine Bedingung abzulesen, da diese Ungleichung für $\text{grad } N_V > 0$ stets ein $\text{grad } c < 0$ erlaubt; falls $\text{grad } c > 0$ so ist Ungleichung (40) nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für Bergaufdiffusion.

Es ist daher zu vermuten, daß der Verlauf des Konzentrationsgradienten der Leerstellen $N_V(z)$ hier eine wichtige Rolle spielt. Das beobachtete Profil ist dann als Ergebnis einer Art Stauwirkung aufgrund des besonderen Verhaltens des positiven Leerstellengradienten zu deuten. Eine explizite Lösung von Gl.(39), die c als Funktion von N_V und seinen Ableitungen ergeben würde, erscheint allerdings zu kompliziert.

Wie in Abschn. a) festgestellt, wird überschüssiges Hg bei der vorliegenden Temperatur auf Gitterplätzen eingebaut, wodurch Anionenleerstellen erzeugt werden. Die Frage nach dem Entstehen eines die Bergaufdiffusion verursachenden Leerstellengradienten ist deshalb dadurch zu beantworten, daß man eine Verarmung an Anionenleerstellen in der Randzone des Hg-dotierten HgSe-Kristalls aufgrund von Auswanderung des überschüssigen Hg in die angrenzende PbTe-Phase bzw. deren Anfangsbereich anzunehmen hat. Dies kann bedeuten, daß zu Beginn der eigentlichen Reaktion ein "Defektstrom" $J_{\text{Hg-Überschuß}} = J_V$ abläuft, der durch die Gleichung

$$J_V = - D^* \cdot \text{grad } N_V$$

gegeben ist, wo D^* der für die Einstellung der Unstöchiometrie maßgebliche Diffusionskoeffizient ist, der wesentlich größer als der normale Diffusionskoeffizient sein kann. Der entstandene Leerstellengradient $\text{grad } N_V$ ist nun als Ursache für die Bergaufdiffusion anzusehen.

4. Reaktion in Richtung positiver freier Reaktionsenthalpie im System PbSe/HgTe

Da das Gleichgewicht hier auf der Seite der Ausgangsphasen liegt, erhält man für die Anionenprofile den typischen Verlauf, der einer Reaktionskonstante $P' < 1$ entspricht (s. Abb. 60 a-f) analog zu den Systemen PbTe/ZnSe und PbTe/CdSe (s. S. 123 und S. 149).

Es werden Versuche im Temperaturbereich 450° und 550°C unter Verwendung von quasistöchiometrischen PbSe-Kristallen und Hg- bzw. Te-dotierten HgTe-Kristallen unternommen. Dabei wird in keinem Fall eine Kationenreaktion an der Phasengrenze beobachtet.

Aus den Randkonzentrationen wird $P = \frac{1}{P'}$ und ΔG° bestimmt (s. Tab. 33) wobei sich gegenüber der normalen Reaktionsrichtung etwas negativere Werte von ΔG° ergeben. (Vergl. Tab. 32, S. 156)

T °C	ΔG° [kcal/Mol]	$P' = \frac{1}{P}$	Dotierung von HgTe
450°	- 5.4 ± 1.5	$2.35 \cdot 10^{-2}$	Te-dotiert
	- 6.5 ± 2.5	$1 \cdot 10^{-2}$	Hg-dotiert
500°	- 5.9 ± 1.5	$2.15 \cdot 10^{-2}$	Te-dotiert
	- 5.2 ± 1.5	$3.4 \cdot 10^{-2}$	Hg-dotiert
	- 5.2 ± 2	$3.4 \cdot 10^{-2}$	
550°	- 5.3 ± 1.5	$4 \cdot 10^{-2}$	Hg-dotiert

Tab. 33

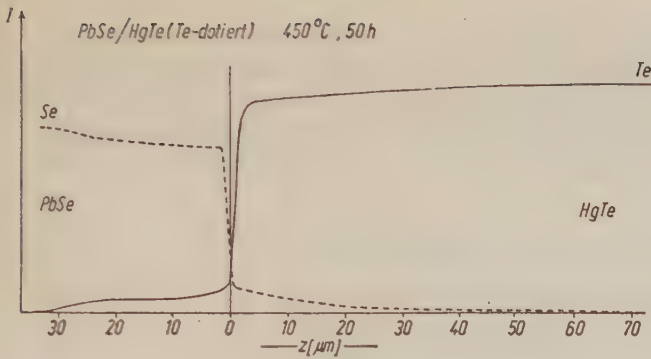


Abb. 60 a

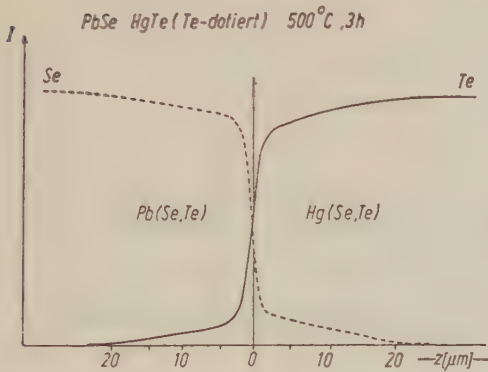


Abb. 60 b

Abb. 60 a, b bzw. c, d
Linescanning-Profile im
System PbSe/HgTe bei Te-
bzw. Hg-Dotierung von
HgTe; $z = 0$ Phasengrenze;
Reaktionspartner: Einkri-
stalle

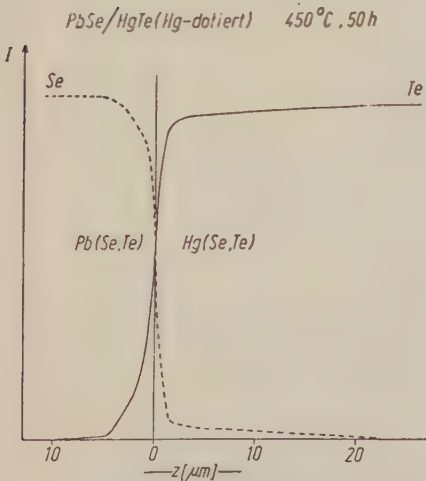


Abb. 60 c

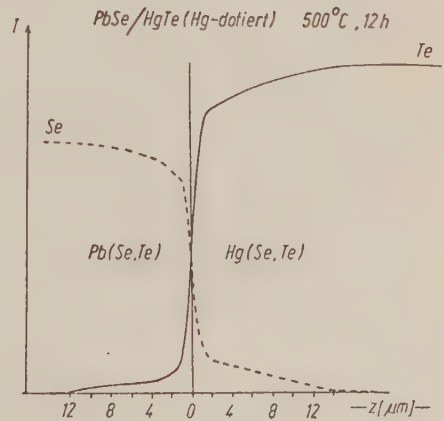


Abb. 60 d

Die Dotierung von HgTe mit Te bewirkt eine Erhöhung der Anioneninterdiffusion gegenüber der Dotierung mit Hg. Dies zeigt Tab. 34, wo die Breiten l der Diffusionszonen in HgTe für die verschiedenen Dotierungen miteinander verglichen sind.

T °C	HgTe(Te-dot.)		HgTe(Hg-dot.)	
	l [μm]	t [h]	l [μm]	t [h]
450°	75	50	30	50
500°	21	3	15	12

Tab. 34

Abb. 60e zeigt die Berechnung des Konzentrationsprofils bei 500°C, 3 h im Te-dotierten System mit den Werten $D_I = D_{II} = 5.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $P = 2.15 \cdot 10^{-2}$, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Konzentrationsverlauf ergibt.

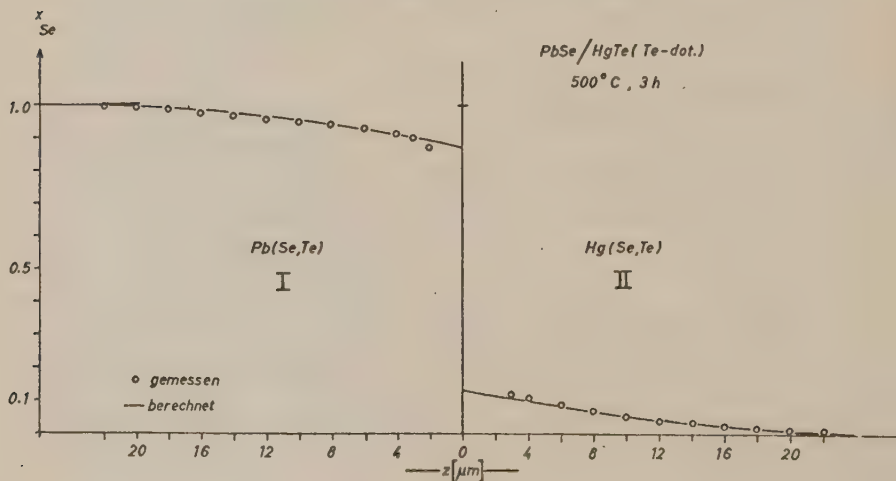


Abb. 60 e

Se-Konzentrationsprofil im System PbSe/HgTe(Te-dot.) bei 500 C, 3 h; $z = 0$ Phasengrenze; theoret. Kurven berechnet nach Gl.(14) S. 10

Eine Messung bei 550°C zeigt, daß auch die Diffusion bei Hg-Dotierung erheblich sein kann, was eine Breite der Diffusionszone in HgTe von $\approx 30 \mu\text{m}$ nach 4 h beweist (s. Abb. 60f).

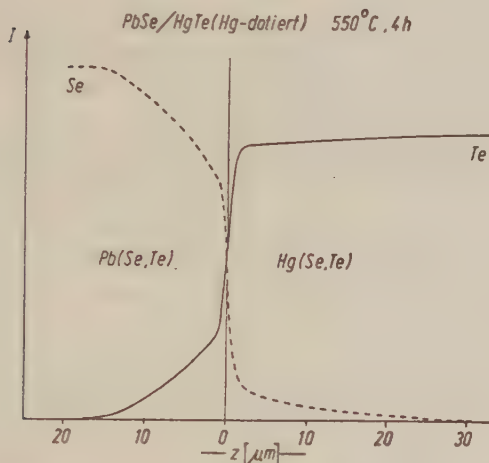


Abb. 60 f: Linescanning-Profil im System PbSe/HgTe(Hg-dot.) bei 550°C, 4 h

Aus den Meßergebnissen läßt sich folgern, daß Anionen in HgTe bevorzugt über das Zwischengitter diffundieren. Dies würde bedeuten, daß überschüssige Anionen vorwiegend ins Zwischengitter eingebaut werden.

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß bei Hg-Dotierung auch Diffusion über Leerstellen im Anionenuntergitter eine merkliche Rolle spielt. Die Abnahme der Diffusion beim Übergang von Te- zu Hg-Dotierung bei 450°C und 500°C müßte dann auf einer höheren Aktivierungsenergie ΔH_m für die Wanderung über Leerstellen im Vergleich zur Wanderung über Zwischengitterdefekte beruhen.

IX. Vergleichende Betrachtungen zu den Systemen

PbSe/ZnTe, PbSe/CdTe und PbSe/HgTe

A. Reaktionsenthalpien

Da der Reaktionspartner PbSe in allen Systemen vorkommt, sind die Unterschiede der beobachteten Reaktionsmechanismen auf die verschiedenen Eigenschaften der anderen verwendeten Reaktionspartner zurückzuführen.

Ein wesentlicher reaktionsbestimmender Faktor sind die freien Standardenthalpien für die Phasengrenzreaktionen

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\text{PbTe}}^{\circ B} - \Delta G_{\text{PbSe}}^{\circ B} + (\Delta G_{\text{KSe}}^{\circ B} - \Delta G_{\text{KTe}}^{\circ B}) \quad (41)$$

$$\Delta G_{\text{KA}}^{\circ B} = \text{freie Standardbildungsenthalpien von KA}$$

$$\text{K} = \text{Zn, Cd, Hg}$$

deren Unterschiede gegeben sind durch die Verschiedenheit der Werte

$$(\Delta G_{\text{KSe}}^{\circ B} - \Delta G_{\text{KTe}}^{\circ B}) . \quad \text{K} = \text{Zn, Cd, Hg}$$

Diese Werte sollen für die vorliegenden II-VI-Verbindungen nach Literaturangaben /27/, /28/, /28a/ negativ sein, d.h. die freie Standardbildungsenthalpie von KA (K = Zn, Cd, Hg) sollte jeweils für das Selenid negativer sein als für das Tellurid (s. Tab.35).

K	$(\Delta G_{\text{KSe}}^{\circ B} - \Delta G_{\text{KTe}}^{\circ B}) \quad \left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$
Zn	- 5
Cd	- 1
Hg	- 2

Tab. 35

Aus der experimentell festgestellten Zunahme von ΔG° mit zunehmendem Atomgewicht des Kations bis zur Änderung des Vorzeichens, d.h. einem deutlich positiven

Wert im System PbSe/HgTe läßt sich nun aber nach Gl.(41) folgern, daß auch ($\Delta G_{KSe}^{oB} - \Delta G_{KTe}^{oB}$) von K = Zn nach K = Cd zunimmt und wahrscheinlich für K = Hg bei den verwendeten Reaktionstemperaturen positiv ist. Die Tatsache, daß der entsprechende Standard-Wert für K = Hg in Tab. 35 negativ ist, würde darauf hindeuten, daß sich der Verlauf von ($\Delta G_{HgSe}^{oB} - \Delta G_{HgTe}^{oB}$) merklich mit der Temperatur verändert. Da aber eine deutliche Temperaturabhängigkeit von ΔG_{exp}^o (PbSe/HgTe) = - ΔG_{exp}^o (PbTe/HgSe) nicht festgestellt wird (s.unten Abb.61), ist anzunehmen, daß im Gegensatz zu den Literaturangaben die freie Standardbildungsenthalpie von HgTe negativer ist als die von HgSe.

Betrachtet man den Temperaturverlauf der freien Reaktionsenthalpien, so stellt man im Fall der Systeme PbSe/CdTe und PbTe/HgSe keine merkliche Temperaturabhängigkeit fest (s. Abb.61), während im System

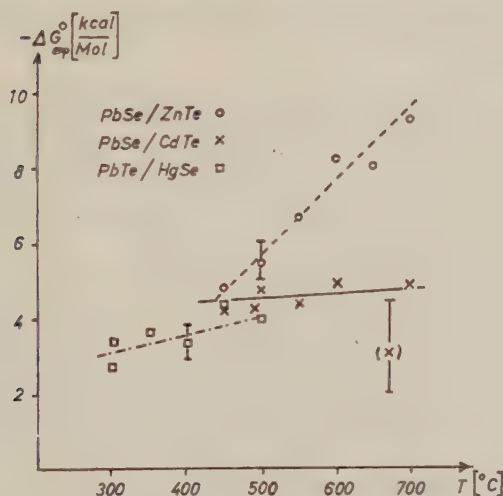


Abb. 61

Temperaturverhalten der freien Reaktionsenthalpien

PbSe/ZnTe im Temperaturbereich zwischen 450° und 700°C eine Zunahme von $\Delta G_{\text{exp}}^{\circ}$ um $2 \frac{\text{kcal}}{100 \text{ grad Mol}}$ zu verzeichnen ist. Dies ist wahrscheinlich einer stärkeren Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen von ZnSe bzw. ZnTe zuzuschreiben.

B. Einfluß von geometrischen und Bindungsverhältnissen auf die Reaktion

Aufgrund des Einflusses der Defektstruktur, die in den variierten Reaktionspartnern verschieden ist, ist es nicht möglich, beim Vergleich der verschiedenen Systeme die Wirkung einer Änderung von geometrischen und Bindungsverhältnissen auf die Reaktion isoliert zu betrachten. Dies wäre nur möglich, wenn überall dieselbe Defektstruktur vorliegen würde. Man kann daher nur untersuchen, inwieweit sich eine solche Wirkung überhaupt bemerkbar macht.

1. Größenrelationen der Gitter und der diffundierenden Teilchen

Bekanntlich zeigen die II-VI- und IV-VI-Verbindungen einen Bindungstypus, der als Übergangszustand zwischen ionischer und kovalenter Bindung angesehen werden kann, wobei im allgemeinen die Ionizität mit zunehmender Atomnummer des Chalkogens abnimmt.

Für die Untersuchung der Diffusionseigenschaften wäre die Kenntnis der effektiven Teilchengröße in den einzelnen Phasen wichtig. Einen Anhaltspunkt gibt der Vergleich der Summen von kovalenten bzw. ionischen Radien mit den tatsächlichen interatomaren Abständen (s. Tab. 36 nach /11/, /17/).

Demnach müßten die angeführten II-VI-Verbindungen im wesentlichen kovalente Bindung aufweisen; d.h. für die

Radien wären demnach die tetraedrisch kovalenten Werte einzusetzen, während sich mit Hilfe der aus Tab. 36 berechenbaren prozentualen Kovalenz γ /32/ *

für PbTe die Werte $r_{Te} = 1.93 \text{ \AA}$, $r_{Pb} = 1.29 \text{ \AA}$
für PbSe die Werte $r_{Se} = 1.81 \text{ \AA}$, $r_{Pb} = 1.25 \text{ \AA}$

ergeben.

Substanz	Abstand K - A	Anionenradius		Kationenradius		[°Å]
		koval.	ionisch	koval.	ionisch	
ZnTe	2.64	1.32	2.21	1.31	0.74	
CdTe	2.79	1.32	2.21	1.48	0.97	
HgTe	2.80	1.32	2.21	1.48	1.10	
PbTe	3.23	1.32	2.21	1.50	1.20	
ZnSe	2.46	1.07	1.96	1.31	0.74	
CdSe	2.62	1.07	1.96	1.48	0.97	
HgSe	2.63	1.07	1.96	1.48	1.10	
PbSe	3.06	1.07	1.96	1.50	1.20	

Tab. 36: Teilchenradien nach /11/, /17/

Für die Metalle werden positive effektive Ladungen gemessen oder berechnet, wobei teilweise größere Diskrepanzen auftreten (s. Tab. 37 nach /11/, /13/, /17/, /31/).

Subst.	eff. Ladung	Subst.	eff. Ladung
ZnTe	0.07^x , 0.45^+	HgTe	0.5^Δ , 0.44^+
ZnSe	0.1^x , 0.47^+	HgSe	0.46^+
CdTe	0.08^x , 0.47^+	PbTe	$0.18^\ddagger$
CdSe	0.77^x , 0.49^+	PbSe	$0.21^\ddagger$

Tab. 37

$\times$ nach /11/
 Δ nach /13/
 $+$ nach /17/
 $\ddagger$ nach /31/

* nach der Formel :

$$(r_K^{\text{Kov}} + r_A^{\text{Kov}}) \cdot \gamma + (r_K^{\text{ion}} + r_A^{\text{ion}}) \cdot (100 - \gamma) = \text{Abstand K-A}$$

2. Vergleich der Systeme PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe bei Kationendiffusion

Berücksichtigt man insgesamt die oben angegebenen Daten, so lassen sich für einen Vergleich der beiden Systeme PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe folgende Relationen für die Größenverhältnisse der diffundierenden Kationen in den einzelnen Phasen angeben (das System PbSe/HgTe ist wegen der umgekehrten Reaktionsrichtung nicht direkt vergleichbar):

in ZnSe: $r_{Pb} > r_{Zn}$	in PbSe: $r_{Cd} \approx r_{Pb}$
ZnTe: $r_{Pb} > r_{Zn}$	$r_{Zn} < r_{Pb}$
CdSe: $r_{Pb} > r_{Cd}$	$r_{Cd} > r_{Zn}$
CdTe: $r_{Pb} \approx r_{Cd}$	PbTe: $r_{Cd} \approx r_{Pb}$
	$r_{Zn} < r_{Pb}$
	$r_{Cd} > r_{Zn}$

Die Größenrelationen sind als Maß für die relativen Beweglichkeiten der Teilchen anzusehen.

Ein weiterer für das Wachstum von Produktschichten wesentlicher Punkt könnte die Aktivierungsenergie für die Keimbildung der Produktphasen sein. Vermutlich ist die Aktivierungsenergie um so kleiner, je weniger sich die geometrischen Dimensionen, d.h. die Gitterkonstanten von Produktphase und Ausgangsphase unterscheiden, da sonst größere Gitterspannungen auftreten. Die entsprechenden in den Systemen PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe bei Keimbildung der Produktphasen auftretenden linearen Verzerrungen sind in Tab. 38 angegeben.

Ausgangsphase	PbSe		CdTe	ZnTe
Produktphase	CdSe	ZnSe	PbTe	PbTe
lineare Verzerrung in %	-14.5	-20	+15	+22

Tab. 38

Betrachtet man die Systeme PbSe/CdTe und PbSe/ZnTe bei Kationendiffusion unter diesen Gesichtspunkten, so sollte man annehmen, daß aufgrund der Größenverhältnisse der Ionen das Pb der geschwindigkeitsbestimmende Partner ist und daß aufgrund der Größenverhältnisse der Gitterkonstanten (s. Tab. 36) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in den Produktphasen CdSe bzw. ZnSe abläuft. Dies würde wiederum wegen der Größenverhältnisse in den Gittern ZnSe und CdSe erwarten lassen, daß die Diffusion im System PbSe/ZnTe langsamer abläuft als im System PbSe/CdTe. Dieser Effekt sollte durch den nach Tab. 38 zu erwartenden Unterschied der Aktivierungsenergien für die Keimbildung der Produktphasen verstärkt werden.

Vergleicht man jedoch die an den quasistöchiometrischen Systemen PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe festgestellten Ergebnisse bei 500°C, wo reine Kationendiffusion beobachtet wird, so stellt man weitgehende Übereinstimmung bezüglich der Gestalt und der Breite der Reaktionszonen fest (s. Kap.VIII, Abb.24a, S.90 und Abb.41a, S.126).

PbSe	ZnSe bzw. CdSe	PbTe	ZnTe bzw. CdTe
I	III	IV	II

Daraus ist zu folgern, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang der Reaktionen ein anderer ist als oben angenommen bzw. daß die Einflüsse der Teilchen- und Gittergrößen in den genannten Phasen ZnSe bzw. CdSe gegenüber etwa den Einflüssen der Defektdichte zu vernachlässigen sind. Es wird nun zwar immer noch in jeder Phase die Diffusion durch das langsamere Teilchen bestimmt, doch lassen

sich die einzelnen Phasen wegen unterschiedlicher Defektdichte nicht mehr nach geometrischen Gesichtspunkten vergleichen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nun die Diffusion des langsameren Teilchens in der Phase, die aufgrund ihrer Defektdichte den geringsten Diffusionskoeffizienten zeigt.

Die annähernde Gleichheit der Diffusionsbreiten in den beiden Systemen PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe könnte man deshalb dadurch erklären, daß man als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Diffusion des Pb in der PbTe-Produktphase annimmt. Daß die geschwindigkeitsbestimmende Phase PbTe sein kann, ist deshalb nicht erstaunlich, weil die Defektdichte ja nicht nur von der Zahl der thermischen Defekte abhängt (die hier vermutlich höher wäre als bei ZnSe bzw. CdSe), sondern wesentlich auch von der Zahl der Versetzungen und Korngrenzen, die in den sehr hochschmelzenden Reaktionsprodukten ZnSe bzw. CdSe vermutlich eine größere Rolle spielen als im niedragschmelzenden PbTe.

Auch die Systeme PbSe(Pb-dot.)/ZnTe und PbSe(Pb-dot.)/CdTe, in denen ebenfalls überwiegend Kationendiffusion herrscht, zeigen relativ gut übereinstimmende Werte der Geschwindigkeitskonstanten k , die das Schichtdickenwachstum beschreiben, was wie im obigen Fall auf denselben geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang in beiden Systemen hinweist (s. Tab. 39).

$T \text{ } ^\circ\text{C}$	PbSe(Pb-dot.)/ZnTe $k \text{ [cm}^2\text{/sec]}$	PbSe(Pb-dot.)/CdTe $k \text{ [cm}^2\text{/sec]}$
550°	$7 \cdot 10^{-12}$	$7.8 \cdot 10^{-12}$
600°	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$

Tab. 39

3. Temperaturverhalten der Reaktionen

Vergleicht man das Temperaturverhalten der undotierten Reaktionssysteme PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe, so stellt man weitgehend ähnliches Verhalten fest; die zunächst vorherrschende Kationenreaktion wird mit zunehmender Temperatur von starker Anionendiffusion überlagert. Dies ist, wie bereits früher erwähnt, darin begründet, daß im undotierten Fall die Aktivierungsenergien für die Anionendiffusion höher liegen als für die Kationendiffusion.

Tab. 40 zeigt die entsprechenden Aktivierungsenergien, die diese Annahme bestätigen.

diffundierende Spezies	Substanz	ΔQ [kcal/Mol]
Anion	PbSe	34 e.M. (s.S. 47) ⁺
Kation	PbSe	19 /33/
Anion	ZnTe	77 /29/, 92 /18/ [‡]
Kation	ZnTe	54 /29/
Anion	CdTe	42 /18/ [*]
Kation	CdTe	34 {Te-dot.}/18/ ^x 39 {Cd-dot.}/18/ ^x

Tab. 40

+ aus Pb(Se,Te)-System
[‡] aus Zn(Se,Te)-System
^{*} aus Cd(Se,Te)-System
^x aus (Cd,Zn)Te-System

Im Pb-Hg-Chalkogenidsystem läuft die "normale" Reaktion in Richtung $\text{PbTe} + \text{HgSe} \rightarrow \text{PbSe} + \text{HgTe}$ ($\Delta G^\circ < 0$) ab. Das Temperaturverhalten beim System der quasistöchiometrischen Zusammensetzung ist hier bemerkenswert, weil bei niedrigen Temperaturen im Gegensatz zu den Systemen PbSe/CdTe und PbSe/ZnTe vorwiegend Anionendiffusion auftritt.

Dies hat möglicherweise seinen Grund in einem höheren kovalenten Bindungsanteil sowohl von PbTe gegenüber PbSe wie von HgSe gegenüber ZnTe bzw. CdTe, was wegen der relativen Verringerung der Anionen- gegenüber den Kationenradien eine Erniedrigung der Anionenaktivierungsenergie gegenüber der Kationenaktivierungsenergie bedeuten kann.

Tab. 41 zeigt, daß in HgSe tatsächlich die Aktivierungsenergie ΔQ für Anionendiffusion kleiner ist als für Kationendiffusion und daß dies vermutlich auch für PbTe zutrifft.

diffundierende Spezies	Substanz	ΔQ [kcal/Mol]
Anion	PbTe	30 e.M. (s.S.47) ⁺
Kation	PbTe	$\frac{24 \text{ (Pb-dot.)}}{61 \text{ (Te-dot.)}} / 34/$
Anion	HgSe	21 /4/ [‡]
Kation	HgSe	26 /4/ [*]

Tab. 41

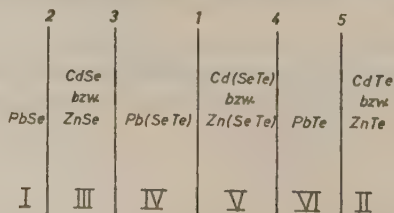
+ aus Pb(Se,Te)-System

‡ aus Hg(Se,Te)-System

* aus (Hg,Cd)Se-System

4. Vergleich der Systeme PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe bei 700°C

Ein Vergleich der bei 700°C, 2.5 h getemperten Proben der quasistöchiometrischen Systeme PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe zeigt in beiden Fällen den Aufbau von 4 Reaktionsschichten,



wobei die Gesamtbreite der auf der Pb-Seite gelegenen Schichten III und IV in beiden Fällen fast gleich ist ($\approx 14 \mu\text{m}$), während die mittlere Gesamtbreite der Phasen V und VI im System PbSe/CdTe größer ist als im System PbSe/ZnTe ($\approx 20 \mu\text{m}$ gegenüber $\approx 14 \mu\text{m}$).

Die Breite l der Anionenreaktionszone in der Pb-Chalkogenidphase ist also im wesentlichen unabhängig vom Reaktionspartner ZnTe oder CdTe und auch die Abscheidung der Kationenreaktionsprodukte in dieser Phase scheint nur durch diese Phase kontrolliert zu sein. Die erste Tatsache ist wegen $l \sim \sqrt{D}$ verständlich (Anionendiffusion in der Pb(Se,Te)-Phase I); das zweite Ergebnis deutet darauf hin, daß die Diffusion von Pb der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Kationendiffusion in der Pb-Chalkogenidphase ist.

Sieht man auf der Seite des II-VI-Reaktionspartners von einer Verschiedenheit der Defektkonzentrationen in ZnTe und CdTe einmal ab, so könnte man die Vergrößerung der Anionendifusionsbreite in Cd(Se,Te) gegenüber Zn(Se,Te) einer höheren Beweglichkeit der Teilchen in Cd(Se,Te), etwa aufgrund der höheren Gitterkonstanten, zuschreiben (s. auch nächster Abschn.). Die verstärkte Ausscheidung von Pb-Chalkogenid-Produktphasen in CdTe kann daran liegen, daß für die geschwindigkeitsbestimmenden Pb-Atome dasselbe zutrifft.

5. Vergleich der Systeme bei Chalkogendotierung

Ein Vergleich der dotierten Systeme PbSe/ZnTe(Te-dot.) und PbSe/CdTe(Te-dot.) kann nur eine Überlagerung der Effekte von Defektkonzentration und Änderung der Teilchen- bzw. Gittergrößen aufzeigen. Vergleicht man die Halbwertsbreiten der Anionenprofile von Proben beider Systeme bei denselben Versuchsbedingungen (s. Tab.42)

so stellt man in den Pb-Chalkogenidphasen bei 450° und 550°C relativ gute Übereinstimmung fest, während bei 500°C ein größerer Unterschied der l_I -Werte auftritt, der vermutlich als Folge eines etwas unterschiedlichen Dotierungseffekts der Pb(Se,Te)-Phasen mit Te zu verstehen ist.

Probe	PbSe/CdTe(Te-dot.)		PbSe/ZnTe(Te-dot.)	
	Pb(Se,Te)	Cd(Se,Te)	Pb(Se,Te)	Zn(Se,Te)
	l_I [μm]	l_{II} [μm]	l_I [μm]	l_{II} [μm]
450°, 7 h	7	7	6	3.5
500°, 3 h	13	6.5	8	4.5
550°, 2 h	5	6	5	4

Tab. 42

Die Diffusionsbreiten in den Cd(Se,Te)-Phasen zeigen gegenüber den Zn(Se,Te)-Phasen eine Zunahme zwischen 45 - 100 %, was einer Änderung des Diffusionskoeffizienten um einen Faktor 2 - 4 entspricht. Geht man davon aus, daß die Existenzbreite und damit die Defektdichte des Te-dotierten ZnTe eher größer ist als die des Te-dotierten CdTe (es werden Te-Überschußkonzentrationen von $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in ZnTe bzw. $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in CdTe angegeben /11/), so folgt, daß die Beweglichkeit der Anionen in Cd(Se,Te) höher sein muß als in Zn(Se,Te). Dies kann erklärt werden durch die größeren Gitterkonstanten von CdTe und CdSe gegenüber ZnTe und ZnSe (s. Tab.36), wenn man annähernd gleiche Ionizität der Anionen in den Zn- und Cd-Chalkogeniden voraussetzt.

Eine Bestätigung hierfür ist außerdem der Fall der Systeme PbSe(Se-dotiert)/ZnTe und PbSe(Se-dotiert)/CdTe (s.S. 102 und 136). Bei gleichen Versuchsbedingungen ist die Breite der entstandenen ZnSe-Reaktionsschicht ($\approx 3 \mu\text{m}$) deutlich geringer als die der CdSe-Schicht ($\approx 10 \mu\text{m}$). Nimmt man diese Breite als Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit von Se in ZnSe bzw. CdSe, so bedeutet dies, daß die Beweglichkeit von Se in CdSe höher ist als in ZnSe.

Da die Reaktionen in den Systemen $\text{PbA}^1/\text{HgA}^2$ in der entgegengesetzten Richtung ablaufen als in den Systemen PbA^1/KA^2 ($\text{K} = \text{Zn}, \text{Cd}$), ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Betrachtet man trotzdem die Halbwertsbreiten im System PbSe/HgTe(Te-dotiert), in dem der Prozeß mit $\Delta G^\circ > 0$ abläuft, so erhält man die in Tab. 43 angegebenen Werte. Unter Annahme der Gültigkeit von $l \sim \sqrt{Dt}$ sind die Ergebnisse bei 450°C auf die Temperatur in Tab. 42 reduziert.

Probe	PbSe/HgTe(Te-dotiert)	
	Pb(Se,Te)	Hg(Se,Te)
	$l_I [\mu\text{m}]$	$l_{II} [\mu\text{m}]$
450° , 50 h	15	35
reduz. auf $7h$	5,5	13
500° , 3 h	10	11

Tab. 43

Man erkennt in der Pb-Chalkogenidphase eine grobe Übereinstimmung mit den Werten von Tab. 42, während die Ergebnisse in der Hg-Chalkogenidphase eine deutliche Erhöhung zeigen. Da die Angaben für die Existenzbreite von HgTe(Te) zwischen 10^{20} cm^{-3} und $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ schwanken /11/, ist nicht sicher, ob diese Erhöhung

mehr durch eine höhere Defektkonzentration oder mehr durch größere Beweglichkeit der Teilchen infolge der größeren Gitterkonstanten von HgTe im Vergleich zu ZnTe und CdTe verursacht wird (annähernd gleiche Teilchenradien in ZnTe, CdTe und HgTe vorausgesetzt).

X. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Reaktionsabläufe und Diffusionsmechanismen bei der doppelten Umsetzung zwischen den IV-VI-Verbindungen PbSe, PbTe einerseits und den II-VI-Verbindungen ZnTe, ZnSe bzw. CdTe, CdSe bzw. HgTe, HgSe andererseits mit Hilfe der Mikrosonde und des optischen Mikroskops untersucht.

Zur Aufklärung von Diffusionsmechanismen und Defektstrukturen wird dabei der Einfluß der Eigendotierung und der Fremddotierung mit Elementen der Gruppen I, III, V auf die Reaktionen untersucht. Zusätzliche Information liefert die Bestimmung von Interdiffusionskoeffizienten im System Pb(Se,Te) bei Eigen- und Fremddotierung sowie in den Systemen Zn(Se,Te), Cd(Se,Te) und (Zn,Cd)Te bei Fremddotierung.

Für die Durchführung der Versuche, die zur Erzielung allgemeingültiger Ergebnisse vorwiegend an Einkristallen vorgenommen werden, sind verschiedene experimentelle Vorarbeiten nötig wie Herstellung und Reinigung der Substanzen, Züchtung von Einkristallen, Herstellung eigen- und fremddotierter Einkristalle und Kontaktierung der einkristallinen Reaktionspartner nach einer speziellen Methode.

Eine kritische numerische Betrachtung des Auflösungsvermögens der Mikrosonde erweist die Eignung dieses Geräts für die durchgeführten Untersuchungen.

Für die Berechnung von Molkonzentrationen aus gemessenen Massenkonzentrationen im Vierkomponenten-System sowie für die Berechnung von Diffusionsprofilen wurden Programme für den Rechenautomaten aufgestellt.

Die Untersuchungsergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1.) Interdiffusion im System PbSe/PbTe

Aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(c) = D_0(c) \exp (- \Delta Q(c)/RT)$ lassen sich die Werte von

$D_0(c)$ und $\Delta Q(c)$ bestimmen; dabei zeigt sich, daß die von der Zenerschen Theorie / 8 / aufgestellte Bedingung einer stets positiven Entropie ΔS der Diffusion nicht erfüllt ist.

Die experimentell festgestellte annähernde Konstanz des Wertes $\Delta Q(c)/T_s(c)$ (T_s = Solidustemperatur, c = Konzentration von PbTe) legt im System der quasistöchiometrischen Zusammensetzung eine Deutung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in der Form einer exponentiellen Abhängigkeit von der Solidustemperatur der Mischung nahe, doch erweist es sich, daß eine geschlossene Darstellung dieser Art nicht möglich ist.

Versuche an polykristallinen Preßlingen zeigen unterhalb von $\approx 0.75 T_s$ im Vergleich zum Einkristallsystem eine Erhöhung von D und eine Erniedrigung von ΔQ aufgrund von Korngrenzendiffusion, während oberhalb von $\approx 0.75 T_s$ bereits Volumendiffusion vorherrscht; d.h. die aus anderen Systemen bekannte $\frac{2}{3} - T_m$ -Regel ist annähernd erfüllt.

Die bei Eigendotierung in den Einkristallsystemen festgestellten Ergebnisse sind:

Abnahme der Diffusionskoeffizienten und Zunahme der Aktivierungsenergie ΔQ der Diffusion bei Pb-Dotierung, hingegen eine starke Zunahme der Diffusionskoeffizienten und Abnahme von ΔQ bei Chalkogendotierung im Vergleich zum System der quasistöchiometrischen Zusammensetzung. Dies läßt sich deuten durch Anti-Frenkel-Fehlordnung und vorherrschende Zwischengitterdiffusion der Anionen im System Pb(Se,Te).

2.) Doppelte Umsetzung in den Systemen PbSe/ZnTe, PbSe/CdTe und PbTe/HgSe

Aufgrund der praktisch lückenlosen Mischbarkeit in den Systemen K(Se,Te) ($K = \text{Zn, Cd, Hg}$) tritt bei reiner Anionendiffusion die Bildung von Anionenmischphasen



auf, die durch eine Phasengrenze voneinander getrennt

sind. Dabei läßt sich unter Voraussetzung thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze nach dem Massenwirkungsgesetz aus den Phasengrenzkonzentrationen der diffundierenden Elemente die Gleichgewichtskonstante für den Anionenaustausch bestimmen, woraus man die Standardaffinität A_0 , die im idealen System gleich der negativen freien Reaktionsenthalpie der doppelten Umsetzung ist, erhält.

Bei Kationendiffusion erfolgt aufgrund großer Mischungslücken in den IV-II-Chalkogenidsystemen die Abscheidung von neuen Produktphasen parallel zur ursprünglichen Phasengrenze, während bei Überlagerung von Kationen- und Anionendiffusion komplizierter aufgebaute Reaktionsschichten entstehen.

Der Anteil von Anionen bzw. Kationen an der Reaktion läßt sich durch Temperaturänderung und durch Eigen- bzw. Fremddotierung verändern (s.u.).

Messungen an den Mischsystemen $\text{Pb}(\text{Se}_{\alpha_f}, \text{Te}_{\alpha_f})/\text{K}(\text{Se}_{\alpha_f}, \text{Te}_{\alpha_f})$ ($\text{K} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) zeigen, daß sich die Reaktionen in Richtung negativer freier Enthalpie formulieren lassen als



Ein Vergleich der bei reiner Anionendiffusion bestimmten freien Reaktionsenthalpie mit den aus Literaturwerten bestimmten Daten zeigt für das System PbSe/ZnTe gute Übereinstimmung, während für die Systeme PbSe/CdTe und PbTe/HgSe aus den Literaturwerten keine Aussagen über die Reaktionsrichtung möglich sind.

Versuche mit den Reaktionspartnern PbTe und KSe ($\text{K} = \text{Zn}, \text{Cd}$) bzw. PbSe und HgTe (Reaktionen in Richtung positiver freier Enthalpie) zeigen Gleichgewichtskonstanten $P < 1$, aus deren Kehrwerten sich die freien Reaktionsenthalpien für die "normale" Richtung bestimmen lassen.

In den Einkristallsystemen PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung wird bei tieferer Temperatur (500°C) vorwiegend Kationendiffusion mit Ausbildung getrennter PbTe- und ZnSe- bzw. CdSe-Produktschichten beobachtet, der sich bei zunehmender Temperatur (600° und 700°C) Anionendiffusion überlagert, was zu einer typischen Gestalt der Reaktionsschichten führt.

Dotierung von ZnTe bzw. CdTe mit Te bewirkt bis 600°C reine Anionendiffusion, wobei die Temperzeiten zur Erreichung vergleichbarer Diffusionsbreiten wesentlich kürzer sind als im quasistöchiometrischen Fall.

Dotierung von ZnTe mit Zn bewirkt ebenfalls Anionendiffusion im System PbSe/ZnTe, wobei nun jedoch die Diffusionskoeffizienten um ≈ 2 Größenordnungen tiefer liegen als bei Te-Dotierung; bei Dotierung von CdTe mit Cd tritt hingegen im System PbSe/CdTe bevorzugte Kationendiffusion auf.

Dies bedeutet, daß die Anionen in ZnTe und CdTe bevorzugt über das Zwischengitter wandern, was auf Anti-Frenkel-Fehlordnung hinweist.

In ZnTe ist auch Anionendiffusion über Leerstellen möglich, während die Kationen vorwiegend über Leerstellen wandern (Schottky-Fehlordnung). In CdTe zeigt sich die Möglichkeit von Kationendiffusion über das Zwischengitter.

Dotierung von PbSe mit Pb zeigt in beiden Systemen PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe vorwiegend Kationendiffusion, wobei annähernd ein parabolisches Zeitgesetz für das Schichtdickenwachstum mit etwa gleichen Parabelkonstanten erfüllt ist.

Bei Dotierung von PbSe mit Se entsteht hingegen nur eine ZnSe- bzw. CdSe Reaktionsschicht unter Verdrängung des Tellurs aus ZnTe bzw. CdTe, was als Ergebnis der Eindiffusion von überschüssigem Selen in ZnTe bzw. CdTe zu deuten ist.

Das quasistöchiometrische System PbTe/HgSe zeigt im Unterschied zu den Systemen PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe der quasistöchiometrischen Zusammensetzung bei tieferen Temperaturen (bis $\approx 400^{\circ}\text{C}$) vorherrschend Anionendiffusion, während bei zunehmender Temperatur Kationendiffusion hinzutritt.

Bei Se-Dotierung von HgSe zeigt sich ein qualitativ ähnliches Verhalten wie im quasistöchiometrischen Fall. Bei Hg-Dotierung von HgSe tritt dagegen im unteren Temperaturbereich (bis $\approx 400^{\circ}\text{C}$) vorherrschend Kationendiffusion auf, während bei höheren Temperaturen (ab $\approx 450^{\circ}\text{C}$) Anionendiffusion überwiegt, wobei auch Bergaufdiffusion beobachtet wird.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich im unteren Temperaturbereich ($\approx 300^{\circ} - 400^{\circ}\text{C}$) auf vorherrschende Frenkel- und Anti-Frenkel-Fehlordnung in HgSe schließen, während bei höherer Temperatur (ab $\approx 450^{\circ}\text{C}$) Schottky-Fehlordnung überwiegt.

Die bei der Hg-Dotierung beobachtete Bergaufdiffusion in der Hg(Se,Te)-Mischphase erklärt sich durch Anionen-Leerstellendiffusion in einem Leerstellengradienten.

Bei der Reaktion in Richtung positiver freier Enthalpie im System PbSe/HgTe weisen die Ergebnisse bei Se- und Hg-Dotierung von HgTe auf bevorzugte Zwischengitterdiffusion der Anionen im HgTe hin.

3.) Ergebnisse bei Fremddotierung

Aus den experimentell bestimmten Ladungsträgervorzeichen in fremddotierten Kristallen und aus dem Einfluß der Dotierung auf die Reaktionen lassen sich Einbaumechanismen folgern, die sich im wesentlichen als konsistent mit den bei Eigendotierung festgestellten Diffusionsmechanismen und Defektstrukturen sowie mit Literaturangaben erweisen.

Aus den Ergebnissen mit In-Dotierung von ZnTe und ZnSe (Erhöhung der Kationendiffusion, Erniedrigung der Anionen-

diffusion) folgt ein Einbau des dreiwertigen In auf Metallgitterplätzen und die Schaffung von Metallleerstellen. Dies gilt bei höheren Temperaturen auch für den Al-Einbau in ZnTe und bestätigt die Annahme eines erheblichen Anteils von Schottky-Fehlordnung in ZnTe.

Die bei In- und Bi-Dotierung von CdTe, PbSe und PbTe beobachtete Erhöhung der Anionendiffusion deutet auf einen Einbau von In und Bi auf Metallgitterplätzen unter Schaffung von Anionen-Zwischengitterdefekten hin (bevorzugte Anionendiffusion über Zwischengitterdefekte in CdTe, PbSe und PbTe).

Dotierung von CdTe mit dem einwertigen Ag bewirkt eine Erhöhung der Anionendiffusion, was auf einen Einbau von Ag auf Metallgitterplätzen unter Schaffung von Anionenleerstellen hinweist und bedeutet, daß in CdTe bei hoher Defektkonzentration auch Anionendiffusion über Leerstellen von Bedeutung ist. Eine ähnliche Folgerung ergibt sich aus den Ergebnissen bei Ag-Dotierung von PbSe und PbTe bei 500°C.

4.) Vergleich der Reaktionssysteme

Ein Vergleich der Reaktionssysteme PbSe/ZnTe, PbSe/CdTe und PbTe/HgSe nach Größen- und Bindungsverhältnissen in den beteiligten Gittern ist erschwert durch den großen Einfluß der Defektdichten in den Reaktionspartnern. So läßt sich z.B. bei reiner Kationendiffusion in den Systemen PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe keine Auswirkung der unterschiedlichen Gitterkonstanten in den Zn- und Cd-Chalkogeniden auf die Reaktion feststellen, was auf die Diffusion von Pb in der PbTe-Produktphase als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hinweist. Andererseits spielt jedoch bei Anionendiffusion die Relation von Gitterkonstanten und Teilchenradien eine gewisse Rolle; als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist hier die Diffusion des Te in den II-VI-Ausgangsphasen anzunehmen.

Das Temperaturverhalten der Reaktionen in den quasistöchiometrischen Systemen (relative Zunahme der Anionen - im Vergleich zur Kationendiffusion in den Systemen PbSe/ZnTe und PbSe/CdTe sowie relative Zunahme der Kationendiffusion im System PbTe/HgSe mit steigender Temperatur) läßt sich durch einen Vergleich der Aktivierungsenergien für Anionen- und Kationendiffusion deuten.

Literaturverzeichnis

- /1/ V. Leute, "Doppelte Umsetzungen im festen Zustand",
Abh. der Bayer. Akad. d. Wissensch., Heft 140,
München 1969
- /2/ S.R. de Groot, "Thermodyn. irrevers. Prozesse",
BI Hochschultaschenbuch 18/18a
- /3/ V. Leute et al., Zeitschr. f. physik. Chemie, Neue
Folge, 81, 12 (1972)
- /4/ A. Kalb, Dissertation, München 1971
- /5/ F.A. Kröger, "The Chemistry of imperfect crystals",
North-Holland pub. Co. 1964
- /6/ P.G. Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw-Hill
Book Comp. 1963
- /7/ H.B. Huntington et al., Phys. Rev. 99, 1085, (1955)
- /8/ C. Zener, J. Appl. Phys. 22, 372 (1971)
- /9/ H. Woodbury, R.B. Hall, Phys. Rev. 157, 641 (1967)
Phys. Rev. letters, 17, 1093 (1966)
- /10/ J.J. Gilman, "The Art and Science of growing crystals"
Wiley, New York 1963
- /11/ N.Kh. Abrikosov et al., "Semicond. II-VI- IV-VI, V-VI
Compounds", Plenum Press, New York 1969
- /12/ G.G. Libowitz in "Progress in solid state Chemistry"
Vol 2 ed. H. Reiss, Pergamon Press
- /13/ Y.I. Ravich et al., "Semiconducting Lead Chalcogenides",
Plenum Press, New York 1970
- /14/ Kenneth Zanio, J. Appl. Phys. 41, 1935 (1970)
- /15/ R.F. Brebrick, A.J. Strauss in II-VI-Semicond. Comp.
Int. Conf., 1967
- /16/ M. Aven, E.L. Kreiger, J. Appl. Phys. 41, 1935 (1970)
- /17/ B. Ray, "II-VI-Compounds", Pergamon Press 1969
- /18/ F. Blomer, Dissertation München 1971
- /19/ F.J.A. den Broeder, Scripta Metallurgica 3, 321 (1961)

- /20/ J.J. van den Broek, Philips res. rep. 25, 405, 1970
- /21/ A.J. Tousimis, L. Marton, "Electron probe microanalysis", Academic Press New York and London 1969
- /22/ J. Steininger, J. Appl. Phys. 41, 2713 (1970)
- /23/ R. Whipple, Phil. Mag. 45, 1225 (1954) zit. nach /6/
- /24/ N.A. Federovich, Dissertation, Inst. of Semicond., Acad. sciences USSR, zit. nach /13/
- /25/ T.D. George, J.B. Wagner, J. Appl. Phys. 42, 220, 1971
- /26/ A.J. Rosenberg et al., Trans. of the metallurgical Soc. of AIME 230, 342 (1964)
- /26a/ A.J. Rosenberg, F. Wald, J. Phys. Chem. Solids 32, 335 (1971)
- /27/ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen II, 4, 1961
- /28/ R.F. Brebrick, A.J. Strauss, J. Phys. Chem. Solids 26, 989 (1965)
- /28a/ R.F. Brebrick, J. chem. Phys. 43, 3846 (1965)
- /29/ R.A. Reynolds, D.A. Stevenson, J. Phys. Chem. Solids, 30, 139 (1969)
- /30/ P.M. Borsenberger, D.A. Stevenson in II-VI-Semicond. Comp. Int. Conf. 1967
- /31/ M. Aven, J.S. Prener "Physics and Chemistry of II-VI Compounds", North-Holland pub. Co. 1967
- /32/ Y. Ban, B. Wagner, J. Appl. Phys. 41, 2818 (1970)
- /33/ M. Seltzer, B. Wagner, J. chem. Phys. 36, 130 (1962)
- /34/ M.P. Gomez et al., J. Phys. Chem. Solids 32, 335 (1971)

Lebenslauf

Am 15. Mai 1943 wurde ich als Sohn des Dr. jur. Alois Hornischer und seiner Frau Erika, geb. Filip, in Prag, ČSR, geboren. 1946 starb mein Vater in Kriegsgefangenschaft, während ich mit meiner Mutter nach Woringen/Allgäu kam, wo ich von 1949 - 1953 die Volksschule besuchte.

Infolge der Wiederverheiratung meiner Mutter mit dem Industriekaufmann Rudolf Müller kam ich 1953 nach München und trat dort in das humanistische Theresiengymnasium ein, an dem ich 1962 die Reifeprüfung bestand.

Im Wintersemester 1962/63 begann ich das Studium der Physik an der Universität München, wo ich im Sommersemester 1965 das Vordiplom ablegte. Von August 1967 bis August 1969 fertigte ich bei Prof. Moser am Lehrstuhl Prof. Brandmüller eine Diplomarbeit aus dem Gebiet der Ramanspektroskopie an.

Die Diplomhauptprüfung legte ich im Dezember 1969 mit der Note "sehr gut" ab.

Im April 1970 begann ich mit den Arbeiten zur vorliegenden Dissertation.

